

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Kemian ja materiaalitieteiden tiedekunta
Korroosion ja materiaalikemian laboratorio

Antti Jussi Kekki

ERITTÄIN PUHTAAN KATODIKUPARIN VALMISTUS JA VAATIMUKSET
TEOLLISUUDESSA

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin
tutkintoa varten

Espoossa 15.1.2008.

Työn valvoja:



Jari Aromaa
TkT

Työn ohjaaja:

Henri Virtanen
DI

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Kemian ja materiaalitieteiden tiedekunta
Korroosion ja materiaalikemian laboratorio
P.O. Box 105 (Vuorimiehentie 2)
00015 TKK

Kemian ja materiaalitieteiden tiedekunta
Materiaali- ja kalliitekniikan koulutusohjelma

Tekijä:	Antti Jussi Kekki		
Diplomityö:	Erittäin puhtaan katodikuparin valmistus ja vaatimukset teollisuudessa		
Päivämäärä:	15.1.2008	Sivumäärä:	86 + liitteet
Professori:	Korroosio ja materiaalikemia	Koodi:	MAK-85
Valvoja: Ohjaaja:	TkT Jari Aromaa DI Henri Virtanen		
Avainsanat:	Kuparinitraatti, elektrolyysi, ultrapuhdas kupari, nitraattipelkistys, 5N, 6N.		

Diplomityössä tutkittiin kuparin nitraattipohjaisen raffinointielektrolyysin toimintaan vaikuttavia tekijöitä ja kartoitettiin parhaat prosessiparametrit kuparin saostamiselle. Lisäksi selvitettiin puhtausvaatimuksia ja kysyntää erittäin puhtaalle kuparille. Kokeellisen osan raffinointikokeille kuparin puhtaustavoitteeksi asetettiin 5,5N-6N (yli 99,9995 % Cu) ja epäpuhtauksien osalta tärkeimmäksi tavoitteeksi rikin minimointi.

Kirjallisuusosassa tutkittiin vähän tunnettua kuparin nitraattipohjaista raffinointielektrolyysiä. Siinä keskityttiin nitraattien haitallisiin pelkistysreaktioihin ja kuparin kasvun morfologiaan sekä prosessiparametrien vaikutukseen kuparin saostuksessa. Kirjallisuudesta selvitettiin eri kennoratkaisuja liuoskierrolle, epäpuhtauksien hallinnalle ja hopean sementoinnille. Lisäksi kartoitettiin puhtaimpien kuparilaatujen määrityksiä ja spesifikaatioita eri standardeista sekä mitä erittäin puhtaalla kuparilla todellisuudessa tarkoitetaan. 5N-6N puhtauksia ei ole määritelty standardeissa. Eri yhteyksissä näkee toisistaan poikkeavia määrityksiä epäpuhtauspitoisuuksille. Lopullinen ”puhtaus” määräytyy käytännössä tuotteen halutun ominaisuuden ja osapuolten sopimuksen mukaan. Tässä työssä yhteensä 1 ppm 6N ja 10 ppm 5N kuparille epäpuhtauspitoisuuksissa pätevät.

Kokeellisessa osassa tutkittiin Cu^{2+} pitoisuuden, virrantiheyden, lämpötilan, pH:n ja kahden yleisen lisäaineen vaikutusta elektrolyysiin ja selvitettiin parhaat parametrit kuparin saostumiselle kuparin puhtauspitoisuuden ja ulkonäön (laadun) suhteen. Energian kulutukseen kiinnitettiin huomiota. Lisäksi mitattiin elektrolyytin redox potentiaaleja ja sähkönjohtokykyä sekä kennojännitteen ja pH:n muutosta. Tehtiin elektrolyytin liuosanalyyskejä hopean määrän jakautumisen selvittämiseksi ja alkuaineanalyyskejä merkittävimpien alkuaineiden hopean ja rikin määrän selvittämiseksi kuparinäytteissä.

Tulosten perusteella merkittävämmäksi tekijäksi saostumisen onnistumisen kannalta osoittautui alhainen kuparipitoisuus ja virrantiheys sekä pH:n tarkka alue. Cu -ionien katalysoimilla nitraattien pelkistysreaktioilla havaittiin olevan heikentävä vaikutus kuparin saostuksen virtahyötysuhteeseen ja laatuun. Nitraattireaktiot nostavat pH:n tumman kuparioksiduulin saostumisen alueelle. Tavoiteltuun yli 5,5N Cu -puhtauteen ei käytetyllä kennoratkaisulla päästy. Tavoitteesta jäätin n. 2 ppm päähän rikin ja hopean ollessa edelleen n. 1-2 ppm tasolla. Epäpuhtauksien minimoimiseksi vaaditaan liuoskiertoa ja suodatusta sekä erillistä hopean sementointia liuoskierrossa tai suodatinkankaassa ennen pääsyä katodille.

Author:	Antti Jussi Kekki		
Thesis:	Production of high-purity cathode copper and demand in industry		
Date:	15.1.2008	Number of pages:	86 + appendices
Professorship:	Corrosion and Materials Chemistry	Code:	MAK-85
Supervisor:	D.Sc. Jari Aromaa		
Instructor:	M.Sc. Henri Virtanen		
Keywords:	Copper nitrate, electrolysis, high purity copper, nitrate ion reduction, 5N, 6N.		

The aim of this study was to examine the factors that influence copper nitrate based electrorefining of copper and to search the best process parameters for copper deposition. In addition purity requirements and demand for ultra pure copper were clarified. In the experimental part the purity aim for cathode copper was set to 5,5N-6N (over 99,9995 % Cu). Considering impurities the most important goal was to minimize sulfur content.

In the theoretical part less known copper nitrate electrorefining was studied. Focus was on the detrimental nitrate ion reduction processes, copper growth morphology and the effect of process parameters on copper deposition. Literature research was made to present different cell structure options for nitrate electrolyte circulation, impurity control and silver cementation. In addition copper classifications and specifications were studied from different standards and clarified what is really meant by "ultra pure" copper. 5N-6N purity level is not actually clearly specified in any standards. Therefore in different occasions one may see vastly diverging specifications for ultra pure copper. The final purity seems to be determined according to the end application's requirements and between contractors. In this study, however, the sum impurity level of 1 ppm for 6N and 10 ppm for 5N copper apply.

In the experimental part the effect of Cu^{2+} concentration, current density, temperature, pH and two common additives on electrolysis were studied. The best parameters for achieving the best copper purity and appearance (quality) were sorted out. Energy efficiency was also considered. In addition electrolyte's redox potentials and conductivities were measured. Cell voltage and pH alteration were observed. Electrolyte and anode sludge analysis were made in order to find out silver distribution. Copper purity analyses for impurities were made.

On the grounds of the test results obtained, the most important factors for quality copper deposition are low enough Cu^{2+} concentration and current density and the right zone for pH. Nitrate ion reduction reactions catalyzed by copper ions were noticed to have detrimental effect on copper deposition's current efficiency and quality. Nitrate reactions elevate the electrolyte's pH to a dark copper oxide's deposition level. Intended over 5,5N purity for copper was not reached with this cell construction. It fell behind about 2 ppm. Sulfur and silver both stayed slightly above 1-2 ppm in cathode. Minimizing the impurities electrolyte circulation and filtration is needed. Also separate silver cementation cell or cementation membrane is needed before introducing the electrolyte to the cathode.

Alkusanat

Tämä diplomityö tehtiin Korroosion ja materiaalikemian laboratoriossa Teknillisessä Korkeakoulussa vuoden 2007 kesän ja syksyn aikana. Haluan kiittää Boliden Harjavalta Oy:tä diplomityön rahoituksesta ja mielenkiinnosta työtä kohtaan.

Työni valvojaa dosentti Jari Aromaata haluan erityisesti kiittää lukuisista neuvoista ja käytännön ohjeista sekä kannustuksesta työn edetessä. Lisäksi kiitokset professori Olof Forsénille ja koko korroosiolaboratorion henkilökunnalle jatkuvasta tsempestä ja mukavasta työilmapiiristä. Pajalle suuret kiitokset laitteistoon liittyvissä päivityksissä.

Eriyiset kiitokset ja terveiset kuuluvat myös ohjaajalleni DI Henri Virtaselle, joka on tullut tutuksi jo opiskeluaikanani tuutorina, sekä muille Outotec-Boliden -tiimin jäsenille, jotka jaksoivat käydä useissa palavereissa Otaniemessä antamassa tärkeitä vinkkejä ja opastusta: Esa Peuraniemi ja Ville Nieminen suurkiitokset teille. Kiitokset myös Poriin ORC:lle Matti Santalalle ohjeista ja analyysien valmistamisesta.

Kiitokset vanhemmilleni ja pikkusiskolle jatkuvasta kannustuksesta läpi koko opiskeluajan sekä kaikille ystäville opiskeluajan vietosta yhdessä.

Espoossa 15.1.2008



Antti Kekki

Sisällysluettelo

1	JOHDANTO	1
	TEOREETTINEN OSA	3
2	KUPARIN TUOTANTO	3
2.1	PUHDAS KUPARI	3
2.2	TERMINOLOGIA JA PUHTAUSMÄÄRITYKSET STANDARDEISSA	7
2.3	PUHTAAN KUPARIN KÄYTTÖ JA OMINAISUUDET	8
3	KUPARIELEKTROLYYSI NITRAATTILIUOKSESSA JA SIIHEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT	11
3.1	ELEKTROLYYSIPROSESSI JA POLARISAATIOILMIÖT	11
3.2	REAKTION TERMODYNAMIIKKA JA KINETIIKKA	16
3.2.1	<i>Kuparin ja nitraattien E - pH käyttäytyminen</i>	18
3.2.2	<i>Frost ja Latimer -diagrammit: Kupari ja nitraatit</i>	20
3.3	KUPARIN JA NITRAATTIEN KILPAILEVAT REAKTIOT ELEKTROLYYSISSÄ	22
3.4	KUPARIN KASVUN KINETIIKKA JA MORFOLOGIA NITRAATTIKYLVYSSÄ	26
3.4.1	<i>Kinetiikka</i>	26
3.4.2	<i>Morfologia</i>	27
3.5	PH JA SIIHEN LIITTYVÄT ONGELMAT	28
3.6	ELEKTROLYYSIPARAMETRIT	29
3.6.1	<i>Kuparipitoisuus</i>	29
3.6.2	<i>Virrantiheys</i>	30
3.6.3	<i>Lämpötila</i>	30
3.6.4	<i>Lisäaineet</i>	31
3.6.5	<i>Elektrolyysikennon geometria</i>	31
3.7	IONIEN AKTIIVISUUS JA AKTIIVISUUSKERTOIMIEN MÄÄRITTÄMINEN	31
4	EPÄPUHTAUKSIEN VAIKUTUS JA ELIMINOINTI	33
4.1	MERKITTÄVIMMÄT EPÄPUHTAUDET	33
4.2	ERI KENNORATKAISUT	34
5	ERITTÄIN PUHTAAN KUPARIN KUSTANNUSTEKIJÄT	37
5.1	HINTA JA MARKKINAT	37
5.2	ENERGIA JA VIRTAAHYÖTYSUHDE	39
	KOKEELLINEN OSA	41
6	MATERIAALIT JA KOELAITTEISTO	41
6.1	KUPARINITRAATTIELEKTROLYYTIN VALMISTUS JA TYPEN OKSIDIT	44
7	TUTKIMUSMENETELMÄT	45
7.1	POLARISAATIOTESTIT	45
7.2	ELEKTROLYYSITESTIT	45
7.3	OPTINEN EMISSIOSPEKTROMETRI JA MASSASPEKTROMETRI	47
7.4	REDOX POTENTIAALIN JA SÄHKÖNJOHTOKYVYN MITTAUS NÄYTELIUOKSESTA	48
8	KOETULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	49
8.1	POLARISAATIOTESTIT	49
8.2	ELEKTROLYYSITESTIT	51
8.2.1	<i>Ryhmä 1: 40 g/l Cu</i>	52
8.2.2	<i>Ryhmä 2: 100 g/l ja 150 g/l Cu</i>	65
8.3	ELEKTROLYYTIN REDOX- JA SÄHKÖNJOHTOKYKYMITTAUKSET	70
8.4	POIKKILEIKKAUS- JA PINTAKUVAT	71

8.5	TILASTOLLINEN TARKASTELU KOESARJASTA.....	77
9	JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO	78
	LÄHDELUETTELO.....	81
	LIITTEET	87
	LIITE 1. AKTIIVISET ASTM SPESIFIKAATIOT JA –LUOKITTELUT KUPARIYHDISTEILLE	87
	LIITE 2. TÄRKEIMMÄT SUOMALAIS-EUROOPPALAISET STANDARDIT	89
	LIITE 3. ASTM UNS NIMEÄMISSTANDARDI MUOKKAUSSEOKSILLE	90
	LIITE 4. KUPARINITRAATTISUOLAN KESKIAKTIIVISUUSKERROIN MOLAALISUUDEN SUHTEEN VESILIUOKSESSA $T = 25\text{ °C}$	92
	LIITE 5. KLOORIN, BROMIN JA JODIN FROST –DIAGRAMMIT	93
	LIITE 6. LIUOSANALYYSIEN TULOKSET (ANODILIEJUN JA ELEKTROLYYTIN ANALYYSIT).....	94
	LIITE 7. ELEKTROLYYSIKOKEET RYHMITÄIN	96
	LIITE 8. KATODIANALYYSIEN TULOKSET JA PARAMETRIT.....	97
	LIITE 9. TARKAT EPÄPUHTAUSPITOISUUDET KATODINÄYTTEISSÄ.....	98
	LIITE 10. DIAGRAMMI ULKONÄÖN JA KÄYTETYN VIRRANTIHEYDEN SEKÄ KUPARIPITOISUUDEN SUHTEEN (ILMAN LISÄAINEITA).....	101
	LIITE 11. LISÄKIRJALLISUUTTA	102

1 JOHDANTO

2000-luvun alun uudet edistyneen teknologian lopputuotteet mm. puolijohdeteollisuudessa sekä suprajohteissa asettavat entistä vaativimpia puhtauskriteereitä käytetylle kuparille. Mikäli kuparin sähkökemiallisella saostamisella halutaan vastata vaatimukseen, on etsittävä eri keinoja puhtaamman kuparin valmistukselle. Perinteisellä kuparisulfaatti/rikkihappo raffinointielektrolyysillä ei päästä 6N puhtaustavoitteeseen.

Tämän diplomityön lähtökohtana on selvittää mahdollisuuksia erittäin puhtaan kuparin valmistamiselle yksinkertaisella kennoratkaisulla sekä määrittää parhaat prosessiparametrit elektrolyytisessä valmistuksessa. Työn kokeellisen osan tarkoituksena on tutkia kuparin raffinointimahdollisuuksia kuparinitraatti-tyyppihappo liuoksessa ja saada valmistettua erittäin puhdasta 5,5N-6N (yli 99,9995 %) kuparia kustannustehokkaasti soveltuen mahdollisimman pitkälle nykyiseen Boliden Harjavalta Oy:n elektrolyysiin. Parametrimuuttujiksi valittiin elektrolyytin kuparipitoisuus, virrantiheys ja lämpötila sekä kahden yleisen lisäaineen testaaminen. Tavoitteeseen pääsyssä prosessiparametrien ja virtahyötysuhteen optimointi ovat keskeisessä asemassa. Vasteena tutkitaan kuparin epäpuhtauspitoisuuksia ja ulkonäköä.

Lisäksi kirjallisuusosassa kappaleessa 2 on tarkoitus luoda katsaus puhtaimpien kuparilaatujen aktiiveina oleviin standardeihin ja määrittelyihin. Tavoitteena on myös selvittää kuparin todellisia puhtausvaatimuksia teollisuudessa esim. sputterointikohteena (sputtering target) nopeiden mikropiirien valmistuksessa sekä mitkä seikat lopputuotteen tavoiteominaisuuksiin tosiasiaassa vaikuttavat. Kappaleessa 3 käydään läpi tärkeimmät seikat jotka vaikuttavat kuparielektrolyysiin ja sen ajoon. Kappaleessa 4 käsitellään epäpuhtauksia ja erilaisia kennoratkaisuja kuparinitraattiprosessiin. Kuparinitraattielektrolyysin kustannustekijöitä ja energian kulutusta on selvitetty kappaleessa 5.

Tutkimusongelmaa selvitetään kysymyksillä, joihin tässä diplomityössä etsitään vastausta. Perustuen teoreettiseen ja kokeelliseen osaan, seuraaviin kohtiin esitetään vastaus diplomityön johtopäätöksissä ja yhteenvedossa.

- 1) Onko kuparin raffinointi 5,5N-6N tasolle mahdollista nitraattikylvystä yksinkertaisella kennoratkaisulla?
- 2) Saadaanko prosessiparametrit (kuparipitoisuus, virrantiheys, lämpötila, pH ja tutkitut lisäaineet) optimoitua siten, että virtahyötysuhde ja kuparin valmistus on järkevää laatumääritykset huomioiden?
- 3) Mitkä ovat katodikuparin laatumääritykset/tavoitteet elektrolyysin jälkeen ajatellen teollisuuden jatkojalostusta ja käyttökohteita?

- 4) Saadaanko pitoisuuksiltaan merkittävimpien alkuaineiden (rikki, hopea, rauta, nikkeli) saostuminen katodille estettyä?
- 5) Mitkä ovat uuden kylvyn merkittävimmät kustannustekijät ja hyödyt ja lopullinen hinta per Cu tonni?

Diplomityön kokeellisessa osiossa keskityttiin kuparinitraattielektrolyysiin ja kokeiden toistettavuuteen sekä parhaimpien parametrien löytämiseen. Lisäksi päätettiin keskittyä luonnolliseen konvektiseen liuossekoitukseen. Parametrimuuttujien osalta päätettiin tutkia elektrolyytin kuparipitoisuutta, virrantiheyttä, lämpötilaa ja pH:n muutosta sekä kirjallisuudesta löydetyn kahden yleisen lisäaineen testaamista. Erityiset liuospuhdistuskierrot, puhdistuskolonnit ja erilliset altaat jätettiin käsittelemättä ja tutkittiin mihin puhtauteen kyseisellä kennoratkaisulla päästään ja minkälainen virtahyötysuhde sillä saavutetaan. Liuoksen puhdistamisen osalta viimeisessä kokeessa käytettiin nikkeli- ja hopeaelektrolyysissä käytettävää suodatinkangasta anodin ympärillä suurimpien partikkelien erottamiseksi ja hopean minimoimiseksi katodilla.

TEOREETTINEN OSA

2 KUPARIN TUOTANTO

Tässä kappaleessa käydään aluksi läpi kuparin valmistusta ja haluttuja ominaisuuksia sekä määritellään mitä erittäin puhtaalla kuparilla tarkoitetaan. Tämän jälkeen käydään läpi erittäin puhtaan kuparin käyttökohteita. Lisäksi luodaan katsaus kuparin yleiseen markkinatilanteeseen.

Kuparin jalostus erittäin puhtaaksi metalliksi alkaa maankuoren kuparipitoisista sulfidimalmeista kuten, kalkopyriitistä CuFeS_2 , borniitista Cu_5FeS_4 ja kalkosiitista Cu_2S . Tyypillinen kuparipitoisuus uusissa esiintymissä on nykyisin vain n. 0,5-2 %. Suurin osa kuparimineraaleista (n. 80 %) jatkojalostetaan pyrometallurgisesti sulattamalla. Kierrätys- ja liuotustekniikan kehittyessä hydrometallurgian (> 20 %) merkitys kuitenkin kasvaa jatkuvasti (Biswas et al, 2002).

Perinteisessä pyrometallurgiassa kuparimineraalit rikastetaan ensin vaahdottamalla n. 30 % pitoisuuteen, minkä jälkeen massa kuivatetaan ja sulatetaan rikin ja raudan poistamiseksi liekkisulatusuunissa. Kuparin pitoisuus on tekniikasta riippuen tässä vaiheessa n. 50–75 %. Tämän jälkeen kuparipitoinen kiviaines puhalletaan hapella konvertterissa epäpuhtaaksi kupariksi (~99 %). Kuparista valetaan anodeja kuparielektrolyysiin, jossa viimeiset alkuaine-epäpuhtaudet puhdistetaan 1-25 ppm tasolle katodilla (Taulukko 1). Perinteisessä sulfaattiraffinointielektrolyysissä päästään grade A tason katodikupariin, joka on puhtaudeltaan 4N (yli 99,99 %) (Biswas et al, 2002). Vuoden 2007 lopulla standardoidun (EN 1978:1998) grade A katodikuparin hinta Lontoon metallipörssissä on ollut n. 6500–8000 \$/tonni (LME, 2007).

2.1 Puhdas kupari

Jos 4N katodikuparissa epäpuhtauksien summa on tavallisesti 15–65 ppm, erittäin puhtaasta katodikuparista puhuttaessa epäpuhtauspitoisuuksien summa on maksimissaan 10 ppm tai 1 ppm (99,999 % 5N ja 99,9999 % 6N kuparit). Eri yhteyksissä epäpuhtauksiksi luetaan pääasiassa kaikki sellaiset alkuaineet, jotka heikentävät haluttua ominaisuutta, jolloin jotain haluttua seosainetta saattaa 5N ja 6N esitetyissä kuparissa olla yli 10 ppm. Tämän takia erittäin puhtaan kuparin valmistajat ilmoittavat erilaisia määriä 5N ja 6N kuparin pitoisuuksille. Joissain yhteyksissä esim. hopeaa, hiiltä, rikkiä, typpeä ja happea ei lasketa mukaan katodin epäpuhtauksiksi, kuten Ojebuobohin Asarco –raportissa käy ilmi (Ojebuoboh et al, 2004). Tämä on melko harhaanjohtavaa ja se johtuu osittain siitä, että standardeja ei ole toistaiseksi määritetty 5N ja 6N Cu pitoisuuksille (Liitteet 1-3). Hopea ja muutamat muut alkuaineet eivät yksin pieninä pitoisuuksina haittaa merkittävästi

sähkönjohtokykyä, joka määritellään IACS %¹ standardilla. Sähkönjohtokykyyn vaikuttavat eniten muut alkuaineet ts. epäpuhtaudet (mm. happi, rikki, mangaani, seleeni ja telluuri) joille pitoisuuksien täytyy olla todella alhaiset, osalla alle 1 ppm (Kato, 1991) (Arderiu et al, 2000) ja (ASTM -standardi liite 3).

Tällä hetkellä kuparin puhtauden lopullinen määrittäminen on siis riippuvainen käyttökohteesta, kuparilta vaadittavilta ominaisuuksista sekä valmistajan ja asiakkaan välisestä sopimuksesta. Siksi on mielekästä mitata samalla lopputuotteen haluttua ominaisuutta laskennallisen puhtauspitoisuuden rinnalla (Taulukko 2).

Taulukko 1. Tyypillisiä anodin ja katodin epäpuhtauspitoisuuksia (Aromaa, 2007).

Element	Anode concentration variation, µg/g	Attainable concentrations, µg/g	EN1978:1998, Cu-CATH-1, max, µg/g grade A
Cu	98.5–99.6 %	balance	balance
Se	10–3000	< 0.2	2,0
Te		< 0.3	2,0
Bi		0.03–0.3	2,0
total Se+Te+Bi			3
Cr			
Mn			
Sb	100–1500	0.5–1.0	4
Cd			
As	100–4000	0.2–0.7	5
P			
total Cr+Mn+Sb+Cd+As+P			15
Pb	100–4000	0.1–0.3	5
S		3.0–6.0	15
Sn	10–4000	< 0.2	
Ni	100–5000	< 0.3–0.5	
Fe		0.5–1.0	10
Si			
Zn			
Co			
total Sn+Ni+Fe+Si+Zn+Co			20
Ag	100–3000	4.0–15	25
O	1000–4000		
Total (ppm)			65

¹ IACS % (International Annealed Copper Standard for conductivity)

Taulukko 2. Puhtaiden kuparien pitoisuuksia ja ominaisuuksia verrattuna ns. 6N kupariin rivillä 34 (Kato, 1991).

Type of Material	Chemical Composition (ppm)														Total amount of other impurities	Cu	Tensile Strength (kg/mm ²)	Semi-softening Temperature (°C.)	Electric Conductivity (% IACS)	
	In	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb	Bi	Zr	Hf	Ti	S	O	After wire drawing	After annealing						
Alloys of the Invention	1	30	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	tr.	<3	bal.	40.1	250	100.4	102.4		
	2	60	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	2	<3	"	39.6	280	100.3	102.4		
	3	100	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	3	<3	"	38.2	320	100.2	102.3		
	4	—	500	—	—	—	—	—	—	—	1.1	3	<3	"	37.1	320	99.9	101.8		
	5	—	—	100	—	—	—	—	—	—	1.5	3	<3	"	42.8	300	99.6	101.6		
	6	—	—	—	30	—	—	—	—	—	0.5	2	<3	"	40.8	240	99.9	102.0		
	7	—	—	—	—	30	—	—	—	—	0.8	2	<3	"	41.2	230	99.8	101.9		
	8	—	—	—	—	—	20	—	—	—	0.5	2	<3	"	42.4	210	99.3	101.3		
	9	—	—	—	—	—	—	20	—	—	0.6	2	<3	"	42.2	220	99.2	101.3		
	10	—	—	—	—	—	—	—	20	—	0.2	tr.	<3	"	41.5	350	100.0	102.1		
	11	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	0.4	tr.	<3	"	40.3	330	100.1	102.2	
	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	0.2	2	<3	"	40.9	330	99.5	101.6	
	13	20	—	—	—	—	—	—	10	—	0.5	3	<3	"	40.4	320	100.1	102.2		
	14	60	—	—	—	—	—	—	—	10	0.4	2	<3	"	42.3	340	100.3	102.3		
	15	60	—	—	—	—	—	—	—	—	20	0.2	2	<3	"	42.5	330	100.0	102.0	
	16	—	100	—	—	—	—	—	—	—	20	0.8	4	<3	"	41.3	290	100.0	102.1	
	17	—	—	—	20	—	—	—	10	—	0.3	2	<3	"	40.5	320	99.9	102.0		
	18	—	200	—	—	—	—	—	10	—	0.5	3	<3	"	40.8	330	99.7	101.7		
	19	—	—	50	—	—	—	—	—	10	0.6	2	<3	"	42.2	310	99.4	101.5		
	20	—	—	—	—	20	—	—	—	—	20	0.4	2	<3	"	41.7	300	99.6	101.7	
21	—	—	—	—	—	10	—	10	—	0.8	3	<3	"	40.1	290	100.3	102.4			
22	—	—	—	—	—	—	10	—	10	0.5	2	<3	"	40.4	300	99.7	101.8			
Comparative Alloys	23	5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	2	bal.	"	40.7	120	100.5	102.5		
	24	300	—	—	—	—	—	—	—	—	1.3	3	"	"	37.3	350	98.2	101.1		
	25	100	—	—	—	—	—	—	—	—	6.0	12	"	"	40.3	190	98.9	101.5		
	26	—	—	400	—	—	—	—	—	—	0.6	3	"	"	37.6	320	96.8	99.3		
	27	—	—	—	30	—	—	—	—	—	0.5	10	"	"	43.2	180	99.7	101.9		
	28	—	—	—	—	100	—	—	—	—	0.7	2	"	"	38.4	300	97.9	100.5		
	29	—	5	—	—	—	—	—	—	—	0.8	2	"	"	40.8	120	100.1	102.4		
	30	—	—	—	—	—	40	—	—	—	0.7	3	"	"	43.5	240	98.6	101.2		
	31	—	—	—	—	—	—	—	50	—	1.0	3	"	"	40.6	450	98.3	100.8		
	32	—	—	—	—	—	—	—	—	50	0.6	3	"	"	40.2	430	98.6	101.1		
	33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	1.1	3	"	37.7	380	96.2	98.7		
	34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	2	<3	bal.	41.8	120	100.5	102.6		
	35	—	12	—	—	—	—	—	—	—	8.3	5	bal.	bal.	45.2	150	97.8	100.8		

34: 6N—Cu material.

35: General-purpose OFC material of 3N purity.

Taulukossa 2 verrataan erittäin puhdasta ns. 6N kuparia (rivi 34) ja sen ominaisuuksia muihin halutulla aineella seostettuihin vertailumateriaaleihin. Huomattavaa on, että epäpuhtauksien määrä tässä Katon ns. 6N kuparissa on max. 5 ppm, ei siis 1 ppm. Sähkönjohtokyky 6N kuparilla on odotetusti paras lämpökäsittelyn jälkeen, mutta pehmenemislämpötila kaikkein huonoin. Rikin määrä on kaikissa muissa näytteissä erittäin pieni paitsi yleisessä OFC²-kuparissa (rivi 35). Taulukon 2 rivin 1 30 ppm:n indiumseostuksella päästään Katon mukaan lähes yhtä hyvään sähkönjohtavuuteen kuin 6N kuparilla, mutta pehmenemislämpötilakesto

² OFC oxygen free copper

nousee jopa 250 °C asteeseen. Kato on sittemmin julkaisussaan tarkentanut määrittystään 5N ja 6N laaduille (Taulukko 3).

Taulukko 3. Esimerkki 4N-6N epäpuhtaustasosta (ppm) (Kato, 1995).

Impurity	6N	5N	4N
Ag	0,113	0,25	13,1
S	0,01	0,062	5,5
Fe	0,006	0,01	1,9
Ni	0,002	0,006	0,5
Cr	0,002	0,011	0,1
Ti	0,027	0,12	-
P	0,003	-	1,2
Cl	0,013	0,016	0,04
Na	0,038	0,006	0,04
K	0,009	0,093	0,05
Ca	0,023	0,05	0,2
Al	0,007	0,06	0,05
Si	0,048	0,34	0,3
Sn	0,024	0,06	0,1
Pb	0,006	0,02	0,3
As	0,006	0,01	0,5
Sb	0,008	0,01	0,3
Bi	0,003	0,01	0,1
Se	0,037	0,25	0,3
Te	0,06	0,08	0,1
Sum. (ppm)	0,445	1,464	24,68

Kuparielektrolyysin jälkeen pyritään hapen ja vedyn määrä saamaan mahdollisimman pieneksi sähkönjohtokyvyn ja lopullisen puhtauden parantamiseksi. Muiden alkuaineiden osalta, jotka liukenevat kuparin raerajoille vaikeasti poistettaviksi yhdisteiksi, on sitä parempi mitä aikaisemmin tuotannossa ne saadaan poistetuksi. Typpi ei vastaavasti liukene kupariin vaikeasti poistettavaksi yhdisteeksi ja se saadaan poistettua kaasuna lähes kokonaan katodin sulatusvaiheessa (Brüning et al, 1985).

Tässä diplomityössä rikin poisto on yksi merkittävimmistä tavoitteista. Siihen pyritään mm. käyttämällä anodeina kertaalleen sulfaattipohjassa raffinoituja katodeita ja nitraattielektrolyyttiä. Rikki vaikuttaa heikentävästi haluttuihin ominaisuuksiin kuten sähkönjohtavuuteen ja siksi se kuuluu oleellisena osana katodianalyyseihin ja on mukana kuparin puhtautta määriteltäessä laskennallisesti. Kaasumaiset alkuaineet kuten vety, happi ja typpi eivät kuulu katodianalyyseihin vaan niiden alkuaineiden määrän kontrollointi kuuluu seuraaviin prosessivaiheisiin (Biswas et al, 2002).

Tässä työssä kuitenkin 10 ppm 5N ja 1 ppm 6N alkuainesummarajat kuparissa pätevät, ellei erikseen toisin mainita. Mukaan lasketaan kaikki vieraat alkuaineet.

Erittäin puhtaat katodikuparit jatkojalostetaan sulattamalla jatkuvavalussa ja työstämällä langoiksi, takeiksi, harkoiksi tai muiksi standardimittakappaleiksi loppukäyttökohdetta ja viimeistelyä varten.

2.2 Terminologia ja puhtausmääritykset standardeissa

Puhtain määritelty kupari standardeissa on tällä hetkellä ASTM standardin 4N C10100 OFE –kupari (Oxygen Free Electronic) (Taulukko 4) (ASTM, 2007), jota vastaavat Euroopassa SFS-EN 13604 standardi ja Cu-CATH-1 määrittely. Standardit ovat joko määrääviä (specifications / requirements) tai luokittelevia (classification), jolloin niillä on erilainen luonne (Liitteet 1-2). Lyhenteiden määrittelyt ja selventävät tekstit liittyen puhtauteen ja ominaisuuksiin löytyvät myös liitteestä 1. Huomioitava on, että standardeihin tulee muutoksia aika-ajoin ja uusimmat löytyvät standardointilaitoksen internet -sivuilta. Lisäksi kuka tahansa voi pyytää muutoksia tai luoda uuden standardin, mikäli tietyt ehdot täyttyvät (ASTM, 2007) (määrittely liitteessä 3).

Taulukko 4. C10100 OFE Kuparin luokittelu UNS järjestelmässä (ASTM, 2007).

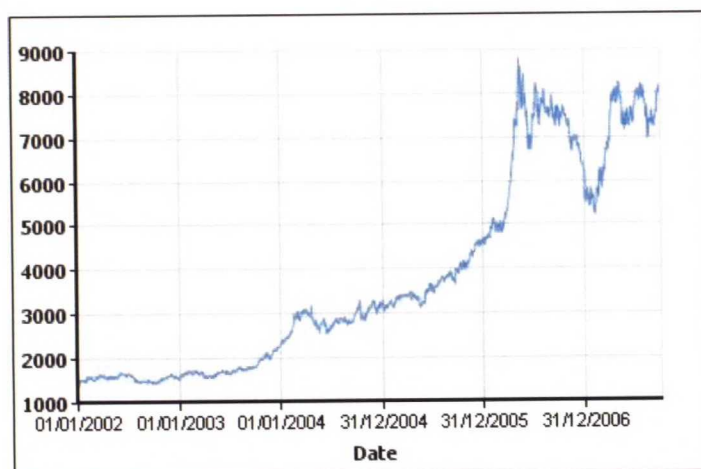
Copper No. UNS	Designation	Description	Cu (incl Ag)	% <u>Min</u>	Troy oz <u>Min</u>	As	Sb	P	Te	Other Named Elements
C10100 ⁽¹⁾	OFE	Oxygen-Free-Electronic	99.99min ⁽³⁾	--	--	.0005	.0004	.0003	.0002	⁽²⁾ .0005 Oxygen

1) Cu is determined by the difference between the impurity total and 100%. The Cu value is exclusive of Ag.

Note: This is a high conductivity copper which has, in the annealed condition a minimum conductivity of 100% IACS except for Alloy C10100 which has a minimum conductivity of 101% IACS.

2.3 Puhtaan kuparin käyttö ja ominaisuudet

Länsimaisen teollistumisen ja sähkön yleistymisen myötä 1900-luvulla kuparin käyttö ja valmistus on lisääntynyt merkittävästi. 2000-luvulla kuparin käyttö on lisääntynyt myös kehittyvissä kansantalouksissa, minkä seurauksena kuparin yleiset varastot ovat pienentyneet ja metallin hinta on jälleen noussut korkeaksi (Kuva 1).



Kuva 1. Kuparin (Grade A) 6v. hintakehitys (\$/tonni) (LME, 2007).

Kuparin merkittävimmät hyödynnetyt ominaisuudet ovat 2000-luvun alussa olleet sähkönjohtavuus (61 %) ja korroosionesto (21 %) (Taulukko 5).

Taulukko 5. Kuparin käyttö ominaisuuksien ja sovelluksen mukaan 2000-luvun alussa (Biswas et al, 2002).

Exploited property	% of total use
Electrical conductivity	61
Corrosion resistance	20
Thermal conductivity	11
Mechanical and structural properties	6
Aesthetics	2

Application	% of total use
Building construction	40
Electrical and electronic products	25
Industrial machinery and equipment	14
Transportation equipment	11
Consumer goods	10

Maaailmanlaajuisesti jalostetun kuparin tuotannon arvellaan nousevan vuoden 2006 17,35 Mt:sta vuoden 2008 18,95 megatonniin ja käytön 17,12 Mt:sta 18,70 Mt:n (ICSG, 2007).

2010 -luvulle tultaessa erittäin puhdas kupari on saamassa tutkimuksen ja tuotantotekniikoiden kehityksen kautta enemmän jalansijaa nanoluokan puolijohdeteollisuudessa mikropiirien johtimissa, suprajohteissa ja muussa energia- ja kustannussäästöjä tavoittelevissa sovelluksissa sekä elektroniikassa (Ojebuoboh et al, 2004), (Carreau et al, 2007), (Moreau et al, 2007), (Kardokus et al, 2005) ja (Pavate et al, 2000), sekä perinteisemmässä elektroniikassa ja erinomaista mekaanista sekä lämmönkestoa vaativissa sovelluksissa (Kato, 1991) (Ogata et al, 1989).

Haasteita erittäin puhtaan kuparin käytölle nanoskaalan valmistustekniikassa, ns. dual-damascene prosessissa, riittää edelleen ohuimpien 22–45 nanometrin viivanleveyden ULSI – piireissä (ultra large scale integrated circuits). Suurimpia ongelmia ovat eri höyrystys- ja puhdistustekniikoiden (ALD, CVD, PVD, CMP)³ luotettavuus, elektronimigraation, raekoon ja raerajojen hallinta, johteiden reunavallien ja läpivientien metallurgia, diffuusionestokerrosten toiminnallisuus ja mekaanis-termiset rasitukset kuparissa (Moreau et al, 2007), (Kim et al, 2007), (Carreau et al, 2007) ja (Wang et al, 2007). Lisäksi pistekorroosion on todettu olevan merkittävämpää kuparin raerajojen suuremmilla epäpuhtauspitoisuuksilla. Resistiivisyyttä kasvattava elektronien sirona kuparin raerajoille pelkistyivistä epäpuhtauksista on laajempaa suurilla rikin ja hiilen epäpuhtauspitoisuuksilla (Feng et al, 2008) (Carreau et al, 2007).

Applied materials ja IMEC (Interuniversity Microelectronics Centre) kehittävät yhdessä 22–32 nm tekniikkaa perustuen ALD, CVD ja ECP⁴ menetelmiin (Proessori, 2006). Intel on vastaavasti jo esitellyt toimivan 45 nanometrin viivanleveystekniikkansa, joka perustuu hafniumin (Hf) ja uuden metallioksidin käyttöön transistoreissa piioksidin sijaan (Proessori, 2007). Uusi oksidi saattaa estää kuparin haitallisen diffuusion piikerrokseen ja näin ratkaista yhden valmistusteknillisen ongelman CMOS – laitteissa (complementary metal-oxide semiconductor) (Liu et al, 2006) (Ojebuoboh et al, 2004).

Puhdasta 4,5N >99,995 % OFE⁵ kuparia käytetään lisäksi esim. elektronisuihkuhitsauksessa ja tyhjiösovelluksissa (Taulukko 6, Liite 3). Mikäli tietyt kuparin epäpuhtaudet (rikki, arseeni, happi, hiili, vety, typpi) saadaan todella alhaisiksi (< 1 ppm) (Pavate et al, 2000) sekä rauta, nikkeli ja kromi (Takahashi et al, 2002), paranevat tuotteen halutut ominaisuudet edelleen.

³ ALD atomic layer deposition, CVD chemical vapor deposition, PVD physical vapor deposition, CMP chemical mechanical planarization/polishing,

⁴ ECP electrochemical plating

⁵ OFE oxygen free electronic grade

Taulukko 6. Tärkeimpiä ominaisuuksia ja sovelluksia puhtaille OFE kupareille (Luvata konserni, 2007).

Main properties and benefits of the OFE Copper

- Immune to hydrogen embrittlement
- Very adherent oxide scale
- Highest homogeneity and reliability of all copper grades
- Highest possible electrical conductivity of as high as 101,5% IACS
- Highest possible thermal conductivity
- Excellent for high-vacuum applications
- Superior weldability, brazability and solderability
- Extremely good for electron beam welding
- Most preferred formability and impact strength
- Highest purity standardized copper grade (impurities <40 ppm and no single impurity higher than 25 ppm)
- Excellent surface quality

Applications

- Bases for semiconductors
- Cryogenic applications
- Electron beam welding of copper
- Electronic tubes
- High Energy Physics applications
- Gaskets for vacuum devices
- Large capacity generators
- Magnetrons
- Military applications
- Stabilizer sheaths for superconducting cables
- Vacuum capacitors
- Vacuum circuit-breakers

3 KUPARIELEKTROLYYSI NITRAATTILIUOKSESSA JA SIIHEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

5N-6N kuparin valmistusta raffinoimalla on tutkittu aikaisemmin mm. peittauksesta ja säilöntäaineiden valmistuksesta syntyvistä nitraattipohjaisista kupari-jätevesiliuoksista (Kim et al, 2003) sekä kuvattu lukuisissa patenteissa mm. (Ogata et al, 1989) (Shindo et al, 2005) (Masaki et al, 2005) (Yeong et al, 2001). Lisäksi on kokeiltu raffinointi- ja vyöhykesulatuskokeita useissa vaiheissa mm. raudan poistamiseksi ja tutkittu ultrapuhtaan kuparin fysikaalisia ominaisuuksia sekä mitattu RRR -arvoja ⁶ (Brüning et al, 1985). Edellä mainituissa menetelmissä ja patenteissa ilmoitettuihin ja osin kyseenalaisiin puhtauspitoisuuksiin on päästy elektrolyytin kierrätysratkaisulla ja sementointi-suodatusprosesseilla. Edelleen on hyvin yleistä, että loppuepuhtauspitoisuuksia ei ilmoiteta tarkasti tai joitain aineita ei lasketa mukaan epäpuhtauksiksi. Tässä työssä keskitytään optimoimaan elektrolyysiä valitussa kennoratkaisussa ja tutkimaan onko raffinointi erittäin puhtaaksi mahdollista kustannustehokkaasti. Sulfaattipohjaisessa raffinointi- tai talteenottoelektrolyysissä ei päästä laskennallisiin 6N puhtauksiin rikin määrän ollessa edelleen liian suuri elektrolyytissä ja katodilla (Saarnivuo, 2006).

Rikki ja hopea ovat pitoisuuksiltaan suurimmat alkuaineet perinteisessä katodikuparissa. Lähtökohtana nitraattipohjaisen elektrolyytin käyttämisessä on typen pieni affiniteetti kuparissa verrattuna rikkiin (Brüning et al, 1985) (Kim et al, 2003) ja rikin sekä muiden haitallisten epäpuhtauksien minimointi $Cu(NO_3)_2 - HNO_3$ elektrolyytillä ja prosessiparametreilla.

Tässä kappaleessa käydään läpi kuparin ja typen ionien sähkökemiallisiin ja kemiallisiin pelkistysreaktioihin liittyvää teoriaa ja esitetään reaktion kulkuun oleellisesti vaikuttavat tekijät. Lisäksi käydään läpi kuparin kasvun morfologiaa teräksellä tietyssä nitraattiliuoksessa ja esitetään prosessimuuttujien

3.1 Elektrolyysiprosessi ja polarisaatioilmiöt

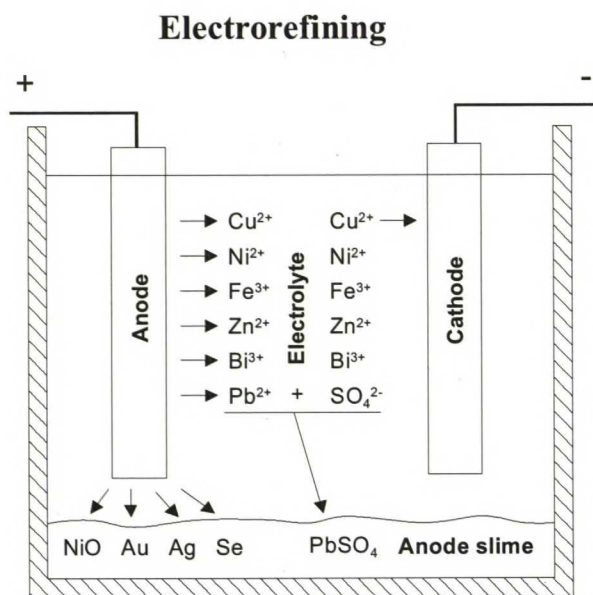
Erittäin puhdasta katodikuparia valmistetaan kertaalleen rikkihappokylvyssä raffinoidusta katodista. Kertaalleen raffinoitua katodia käytetään anodina tyypihappopohjaisessa elektrolyysissä. Tyypillinen puhtaustaso tällaiselle katodi-anodille on yli 4,5N, n. 99,998 % (Boliden, Pori). Raffinointielektrolyysissä (electrorefining) anodilta liukenee kuparia ja ulkoisen tasavirtajännitelähteen avulla se saostuu erittäin puhtaana haponkestävän teräskatodin päälle. Samalla tapahtuu kilpailevia reaktioita ja kerasaostumista katodin ja anodin pinnalla (Kuva 2).

Kuparia jalommat aineet eivät liukene, vaan siirtyvät metallisina tai yhdisteinä anodiliejjuun. Hopeaa on suhteellisen paljon verrattuna muihin jalompiin aineisiin, ja se liukenee osittain sekä kerasaostuu kuparin mukana korkeamman standardipotentiaalin E^0 vuoksi (Biswas et al, 2002). Kuparia epäjalommat aineet

⁶ RRR residual resistivity ratio

eivät saostu sähkökemiallisesti katodilla niiden matalamman standardipotentiaalin takia vaan liukenevat ioneiksi ja saostuvat yhdisteinä anodiliejään. Näitä epäpuhtauksia löytyy katodista lähinnä elektrolyytin sulkeutumina.

Nitraattipohjaisessa elektrolyysissä nitraatti-ionien pelkistysreaktiot ovat kilpailevia reaktioita katodilla ja siksi erityisen hankalia kuparin saostumisprosessin kannalta (Brüning et al, 1985). Nitraatti-ioneilla on korkea termodynaaminen standardipotentiaali E^0 ja nitraattisuoloilla todella suuri liukoisuus (>1000 g/l, $T = 20$ °C) verrattuna esim. sulfaatteihin.



Kuva 2. Perinteisen raffinointielektrolyysin periaate (Aromaa, 2007).

Standarditilassa ja dynaamisessa tasapainotilassa kuparia liukenee kuparielektrodilta elektrolyyttiin saman verran ja samalla nopeudella kuin siihen saostuu.



Raffinointielektrolyysissä kupari liukenee anodilta elektrolyyttiin reaktion 2 mukaisesti:



ja saostuu elektrolyytistä puhtaana katodille:



Teoriassa jos elektrodit olisivat ideaalisia ja lähellä toisiaan, reaktiot tapahtuisivat äärettömän nopeasti. Teoreettinen kokonaisreaktio reaktioista 1 ja 2 olisi tällöin:



Elektrolyysissä elektrodit eivät kuitenkaan käyttäydy ideaalisesti eivätkä ole standarditilassa. Energiaa tarvitaan elektrodeilla tapahtuvien varauksensiirto- ja diffuusioprosessien hitauden vuoksi katodi- ja anodireaktioiden (2)–(3) käynnistämiseen (aktivoimiseen) sekä liuosvastuksen voittamiseen.

Polarisoituneen elektrodin potentiaalin E poikkeamaan reversiibelistä termodynaamisesta tasapainopotentiaalistaan $E_{tasapaino}$ kutsutaan ylipotentiaaliksi η :

$$\eta = |E - E_{tasapaino}| \quad (5)$$

Anodilla ylipotentiaali on positiivinen ($E > E_{tasapaino}$) ja katodilla negatiivinen ($E < E_{tasapaino}$).

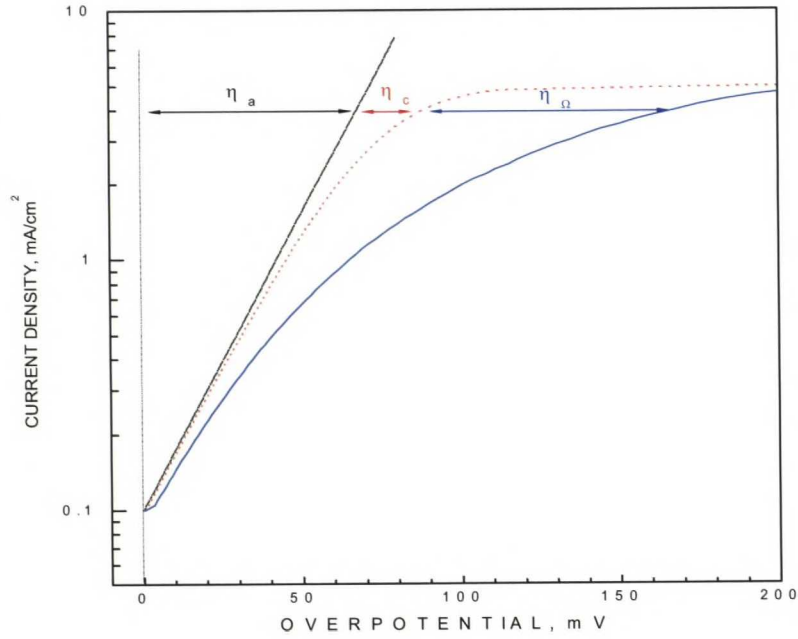
Kennojännitteeksi anodin ja katodin välillä muodostuu:

$$E_{cell} = E_{katodi}^0 - E_{anodi}^0 - \sum \eta - i * R_{cell} \quad (6)$$

ts.

$$E_{cell} = -\sum \eta - i * R_{cell} \quad (7)$$

koska raffinointielektrolyysissä anodireaktion (2) ja katodireaktion (3) termodynaaminen tasapainopotentiaali on sama. Kennojännite muodostuu siis vain kummankin elektrodin polarisaatioefekteistä ja jännitehäviöstä. $\sum \eta$ on kaikkien polarisaatioefektien summa elektrodeilla (Kuva 3) ja $i * R_{cell}$ kennon rakenteesta, liitännöistä ja liuosvastuksesta johtuva ohminen häviö. Negatiivisilla kennojännitteen arvoilla kenno kuluttaa energiaa (Aromaa, 2007).



Kuva 3. Eri polarisaatioefektien summautuminen, sininen (Aromaa, 2007).

Merkittävimmät jännitehäviötä aiheuttavat polarisaatiomuodot ovat aktivaatio-, aineensiirto- ja vastuspolarisaatio. Kaikki ovat yhteydessä käytettyyn virtaan eli saostumisen haluttuun nopeuteen ja sähkönkulutukseen:

$$\eta_a = a + b * \log(i) \quad \text{aktivaatiopolarisaatio (varauksensiirto)} \quad (8)$$

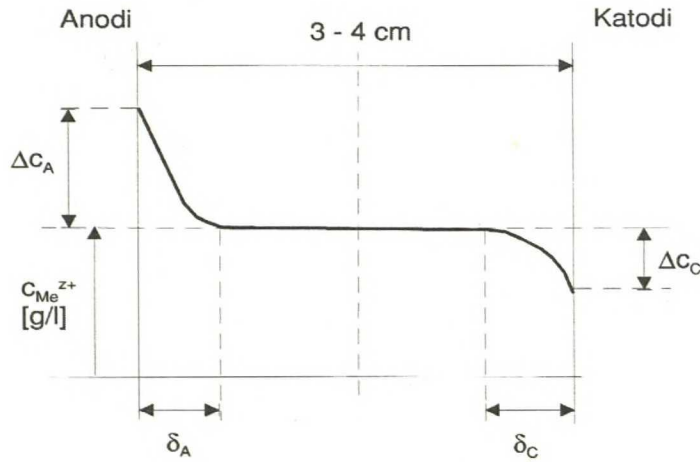
$$\eta_c = \frac{RT}{zF} * \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad \text{aineensiirtopolarisaatio} \quad (9)$$

$$\eta_\Omega = i * R_\Omega \quad \text{vastuspolarisaatio} \quad (10)$$

missä a ja b ovat ns. Tafelin kertoimet, R yleinen kaasuvakio (8,3143 J/mol x K), T absoluuttinen lämpötila (K), z elektronien lukumäärä reaktiossa ja F Faradayn vakio (96485 C/mol). i_L on diffuusion kontrolloima rajavirrantiheys ts. maksimisaostumisnopeus, joka on suoraan verrannollinen reagoivan aineen ns. bulkkikonsentraatioon ja kääntäen verrannollinen diffuusiokerroksen paksuuteen δ :

$$i_L = \frac{z * F * D_A * (c_A - c_A^x)}{\delta} \quad (11)$$

missä D_A on diffuusiokerroin ($\frac{cm^2}{s}$), joka oletetaan riippumattomaksi konsentraatioerosta liuoksen c_A ja elektrodin pintaionikonsentraation c_A^x välillä (Kuva 4).



$$\text{Diffuusiokerroksen paksuus } \delta = zFD\Delta c / i$$

Kuva 4. Nernstin diffuusiokerros δ anodin ja katodin pinnalla (Aromaa, 2000)

Rajavirrantiheys i_L ilmenee silloin, kun reagoivan ionin pintakonsentraatio katodilla on nolla ($\Delta c_c = c_A = c_{MeZ+}$). Tällöin hidas diffuusioprosessi ei enää ehdi kuljettaa samaa määrää ainetta elektrodille diffuusiokerroksen läpi kuin mitä varauksensiirtoreaktiossa pinnalla kuluu, jolloin muut haitalliset reaktiot ovat mahdollisia. Rajavirrantiheyttä voidaan nostaa sekoituksella, jolloin diffuusiokerros δ ohenee tai lisäämällä bulkkikerroksen ionipitoisuutta c_{MeZ+} . Aineensiirto elektrolyytistä elektrodille voi tapahtua kolmella eri tavalla:

- Migraatiolla, joka on varattujen partikkelien liikettä sähkökentässä
- Diffuusiolla, joka aiheutuu pitoisuuseroista ja on merkittävä lähellä elektrodin pintaa
- Konventiolla, joka on luonnollista tai pakotettua liuoksen virtausta.

Yleensä teollisuusraffinoinnissa kennojännite E_{cell} (energian tarve) vaihtelee, riippuen halutusta virrantiheydestä j ja virran aiheuttamasta polarisaatioista (Biswas et al, 2002) (Aromaa, 2007). Sulfaattiraffinoinnissa kennojännite on 0.3 – 0,5 V luokkaa. Virrantiheys määritellään käytetyn virran ja katodin pinta-alan mukaan:

$$j = \frac{i}{A_{cath}} \quad (12)$$

missä i on käytetty virta ja A_{cath} katodin pinta-ala. Syötetty virta i on suoraan verrannollinen katodille saostuneeseen puhtaan kuparin massa m ja kääntäen

verrannollinen elektrolyyssiaikaan t . Suuremmalla virralla kupari saostuu nopeammin. Faradayn laista saadaan:

$$\Delta m = \frac{i * \Delta t * M}{z * F} * CE \% \quad (13)$$

missä

Δm = punnittu katodin massa [g]

M = kuparin moolimassa 63,55 g/mol

z = elektronien määrä yksikköreaktiossa

i = virta [A]

Δt = aika [t]

F = Faradayn vakio [96485 C/mol]

CE = elektrolyytikennon virtahyötysuhde (0-1)

Elektrolyytikennon virtahyötysuhde CE (current efficiency) saadaan punnitsemalla katodille saostuneen kuparin massa ja vertaamalla sitä teoreettiseen saantoon.

Kennon sähkönkulutusta voidaan yksinkertaisesti arvioida sähkötehon kaavalla:

$$P = U * I = E_{cell} * i \quad (14)$$

Mitä suurempi virta sitä suurempi on kennojännite ja kuparin ominaisenergiakulutus [kWh/kg].

3.2 Reaktion termodynamiikka ja kinetiikka

Eri reaktioiden tasapainopotentiaalit antavat tietoa systeemistä. Tasapainopotentiaalit muuttuvat reaktion aineiden pitoisuuden ja lämpötilan funktiona.

Kuparinitraattielektrolyyseissä kiinnostavat erityisesti nitraatti-ionireaktioiden tasapainopotentiaali eli mahdollisuus niiden pelkistymisreaktioille. Nernstin yhtälöstä saadaan selville miten eri ionien pitoisuudet vaikuttavat tutkittavan reaktion tasapainoon ja siten määriteltyä onko tietyn reaktioon osallistuvan ionin pitoisuuden muuttamisella toivottuja vaikutuksia koko elektrolyysin kannalta.

Kuparin pelkistymisen standardielektrodipotentiaali $E^0 = +0,34$ V on laskettu erikseen määritellyssä standarditilassa $T = 25$ °C, 100 kPa ja aktiivisuus = 1. Gibbsin vapaan energian muutos on suoraan verrannollinen reaktion standardielektrodipotentiaaliin E^0 . IUPAC:n mukaan pelkistysreaktiolle merkitään:

$$E^0 = -\frac{\Delta G}{z * F} \quad (15)$$

Gibbsin energian muutoksen ΔG ollessa negatiivinen tapahtuu reaktio termodynamiikan mukaan esitettyyn suuntaan (tasapaino siirtyy tuotteiden puolelle). Reaktion E^0 on tällöin positiivinen. Suuremmat positiiviset E^0 arvot merkitsevät todennäköisempää reaktiota katodisen pelkistysreaktion suuntaan.

Todelliset reaktiot tapahtuvat kuitenkin harvoin standarditilassa, jolloin on otettava huomioon lämpötila ja aineen pitoisuuden (aktiivisuuden) vaikutus. Ennen elektrolyysin alkua vallitsee tasapainotila ja elektrodin potentiaali määräytyy Nernstin yhtälön (16) mukaan. Kuparille saadaan tällöin:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} * \ln(k) \quad (16)$$

$$= E^0 - \frac{RT}{zF} * \ln \left(\frac{\gamma_{Cu} * [Cu]}{\gamma_{Cu^{2+}} * [Cu^{2+}]} \right) = E^0 + \frac{RT}{zF} * \ln a_{Cu^{2+}}$$

Koska kiinteän metallin aktiivisuus on yksi, vain kupari(II)-ionin pitoisuus liuoksessa vaikuttaa tasapainopotentiaaliin E lämpötilan ohessa. Lämpötilassa T = 25 °C saadaan yhtälöstä (16) kuparille tasapainopotentiaaliksi (17):

$$E = (0,337 + 0,0295 * \log[a_{Cu^{2+}}]) \text{ V} \quad (17)$$

missä aktiivisuus, tai tehollinen konsentraatio, lasketaan ionin aktiivisuuskertoimen γ_i (ei yksikköä) ja molaalisuuden (mol/kg) m_i tulona (18):

$$a_i = \gamma_i * m_i \quad (18)$$

Pelkistetyissä tapauksissa tutkitaan yleensä vain konsentraation vaikutusta ja oletetaan aktiivisuuskertoimeksi 1, mikä ns. keski-ionivahvuuksilla antaa erittäin poikkeavia tuloksia (Vitz et al, 2006) (Lobo, 1989) (Liite 4). Ionin aktiivisuuskertoimen voi olettaa vaikuttavan myös reaktion kinetiikkaan ionin aktiivisuuden ts. tehollisen konsentraation kautta (vrt. yhtälöt 9 ja 11).

Elektrolyysin aikana potentiaalit muuttuvat virran aiheuttaman polarisaation takia yli potentiaalin (yhtälö 5) verran, joten lasketut tasapainopotentiaalit ovat suuntaa antavia. Esim. nitraattien tasapainopotentiaaleja käsiteltäessä on kuitenkin hyvä huomioida se, että ne antavat termodynaamisesti vain mahdollisuuden pelkistysreaktion tapahtumiselle. Nernstin yhtälöstä saadut tasapainopotentiaalit eivät kerro reaktioiden kinetiikasta mitään eli siitä millä nopeudella ne tapahtuvat. sillä Nitraatti-ionien pelkistymisen on todettu olevan hyvin kompleksinen reaktiosarja (Brüning et al, 1985).

Kuparin elektrolyysissä täytyy systeemiin tuoda energiaa, jotta kuparin saostus tapahtuisi halutulla ja kannattavalla nopeudella. Elektrodireaktioille pinnan ja liuoksen välinen potentiaaliero (yhtälö 9), joka vaikuttaa elektrodin diffuusiokerroksen yli, on suurin yhteys kinetiikan (aineensiirto, varauksensiirto) ja termodynamiikan välillä (Aromaa, 2000). Elektrodin potentiaalin ja kinetiikan suhdetta voidaan tutkia polarisaatiomittauksella, jossa mitataan virrantiheyden muutosta potentiaalin funktiona.

Kinetiikka kuvaa reaktion nopeutta eli elektronien siirron nopeutta. Tämä ilmenee nettovirtana anodisen reaktion ja katodisen reaktion välillä. Dynaamisessa tasapainotilassa saostumisen ja liukenemisen reaktionopeudet ovat yhtä suuret ja nettovirtaa ei kulje (19):

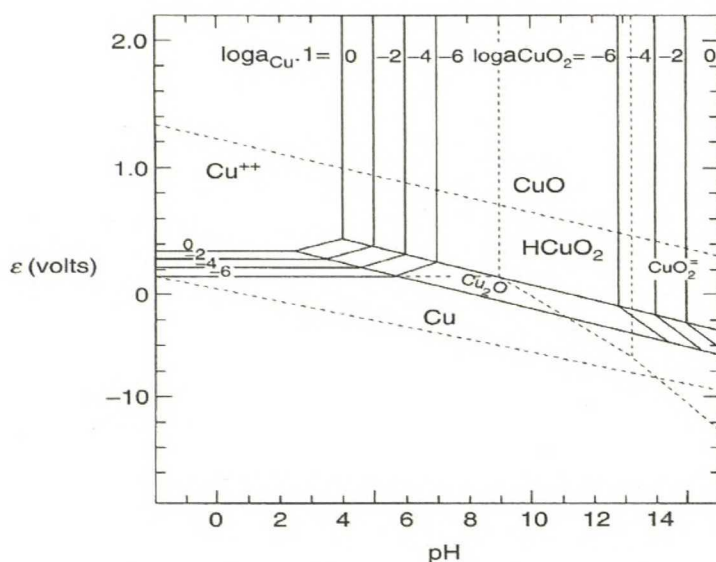
$$I_a + I_k = 0 \quad (19)$$

Kun systeemi poikkeutetaan ulkoisella energialähteellä dynaamisesta tasapainostaan katodiseen suuntaan, alkaa nettovirtaa kulkea ($I_k > I_a$) ja elektrodien potentiaalit muuttuvat virran aiheuttaman ylipotentiaalin verran (kaava 5). Kokonaisreaktiot ovat monivaiheisia ja hitain reaktio ts. jokin polarisaatiomuodoista (8)-(10) määrää saostumisnopeuden.

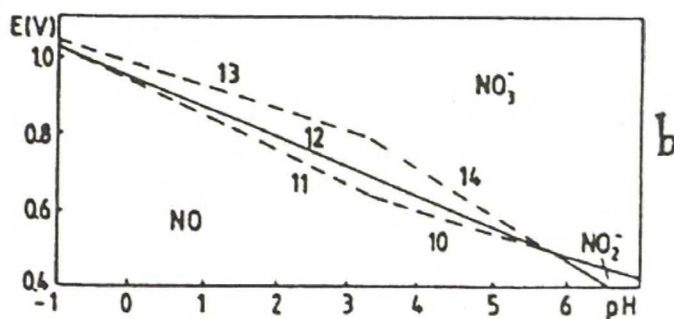
Systeemiin tuotu virta määrää pääasiassa kuparin saostumisnopeuden. Rajavirta saadaan tutkittua potentiodynaamisilla kokeilla ja niistä saatavien polarisaatiokäyrien avulla, jossa potentiaali on vaaka-akselilla ja logaritminen virrantiheys pystyakselilla. Nopeuteen ja vaadittavaan energiaan vaikuttavat myös aineiden fyysiset tilat, konsentraatiot, lämpötila ja mahdolliset katalyytit liuoksessa. Kokonaisreaktion nopeutta lähellä rajavirtaa rajoittaa kinetiikaltaan hitain vaihe, yleensä kupari-ionien aineensiirto elektrodin pinnalle. Nitraattien mahdollisiin kemiallisiin pelkistysreaktioihin vaikuttavat merkittävästi ionien konsentraatiot, elektrolyytin lämpötila ja reaktion katalysoinnin aste.

3.2.1 Kuparin ja nitraattien E - pH käyttäytyminen

Havainnollinen esitystapa alkuaineelle ja sen yhdisteiden välisille termodynaamisille tasapainoille on ns. Pourbaix diagrammi, jonka vaaka-akselilla on pH ja pystyakselilla potentiaali. Siitä nähdään alkuaineen pysyvin muoto vesiliuoksessa standarditilassa ($T = 25\text{ °C}$, 1 mol/l , 100 kPa) ja samalla se antaa viitteitä siitä, miten yhdisteet mahdollisesti käyttäytyvät myös yksinkertaisissa seosliuoksissa. Pystysuorat viivat kertovat happo-emäs tasapainosta ja vaakasuorat viivat redox tasapainoa, jossa ei esiinny H^+ / OH^- ioneja ts. ei ole pH:sta riippuvainen, kuten kiinteän kuparin ja ionin Cu / Cu^{2+} tapauksessa (Kuva 5). Diagonaalisissa tasapainoreaktioissa vastaavasti esiintyy vetyioneja ja ne ovat siten pH:sta riippuvaisia, kuten typen tapauksessa (Kuva 6). Diagonaaliset katkoviivat edustavat veden stabiilisuusaluetta (Dehoff, 2006).



Kuva 5. Kuparin E - pH diagrammi vesiliuoksessa T = 25 °C.



Kuva 6. Nitraattien E - pH diagrammi vesiliuoksessa T = 25 °C (Brüning et al, 1985).

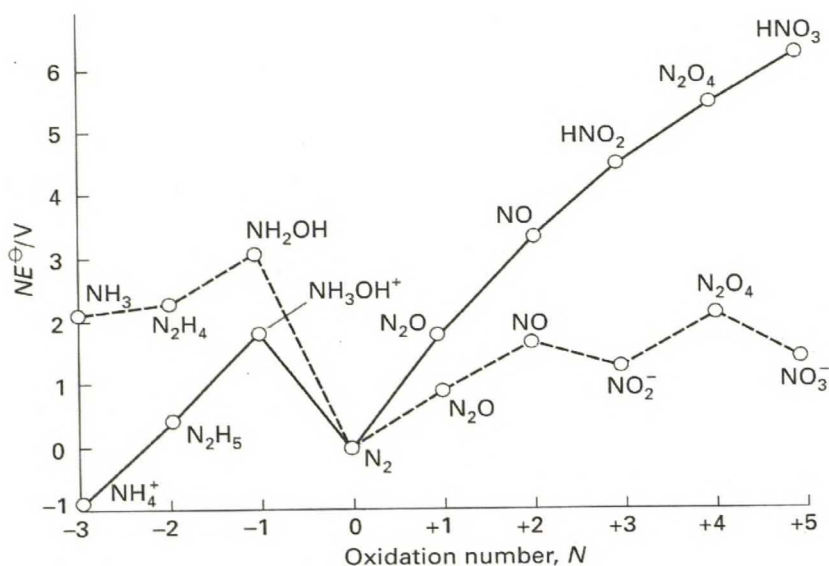
Kuvan 6 numeroidut viivat tarkoittavat tasapainoja $NO_3^- \leftrightarrow NO_2^-$ (10), $NO_3^- \leftrightarrow HNO_2$ (11), $NO_3^- \leftrightarrow NO$ (12), $HNO_2 \leftrightarrow NO$ (13) ja $NO_2^- \leftrightarrow NO$ (14) välillä. Katkoviivat ovat tässä epävakaita tasapainoja (Brüning et al, 1985).

Nitraattien pelkistysreaktioissa on aina vetyionin kulutus ja elektroninsiirto mukana. Nitraattipohjaisessa elektrolyysissä tämä tarkoittaa pelkistysreaktioiden tapahtuessa katodilla hyvin paikallista pH:n nousua.

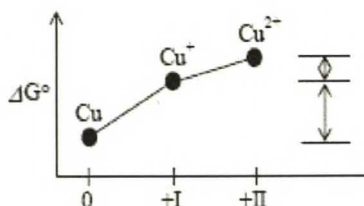
3.2.2 Frost ja Latimer -diagrammit: Kupari ja nitraatit

Frost ja Latimer -diagrammit ovat myös havainnollisia diagrammeja redox -reaktioiden todennäköisyyksiä tutkiessa. Mitä alempana yhdiste Frost -diagrammissa on, sen stabiilimpi se on termodynaamisesti. Kuperalla käyrällä alas naapureihin nähden yhdiste pyrkii disproportoitumaan, kuten kuvan 8 Cu(I) ionille tapahtuu. Koveralla käyrällä ei vastaavasti disproportoitumista tapahdu (Kuva 7 ja Kuva 8).

Yhtenäisellä viivalla kuvataan happamassa ympäristössä ($\text{pH} = 0$, $[a_{\text{H}^+}] = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) tapahtuvien reaktioiden todennäköisyyksiä ja katkoviivalla emäsympäristössä ($\text{pH} = 14$) (Shriver et al, 1999).



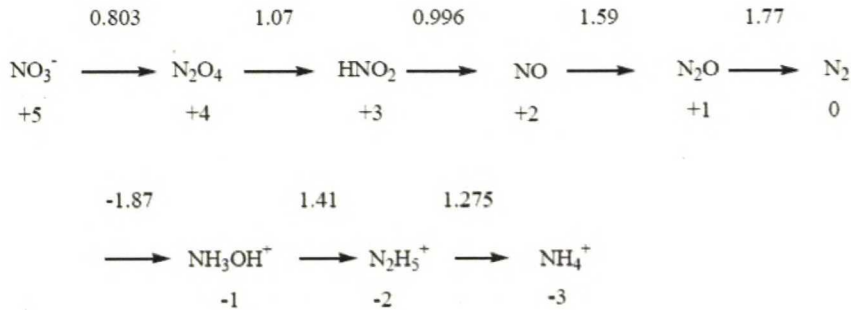
Kuva 7. Typhen Frost -diagrammi. Yhtenäinen viiva on hapan ($\text{pH} = 0$) ja katkoviiva emäksinen ympäristö ($\text{pH} = 14$). Mitä jyrkempi viiva alas sitä suurempi on parin standardipotentiaali E^0 . Esim. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{HNO}_2$ $E^0 = +1,07 \text{ V}$ (Shriver et al, 1999).



Kuva 8. Kuparin pelkistetty Frost -diagrammi. Cu^+ disproportoituu $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$.

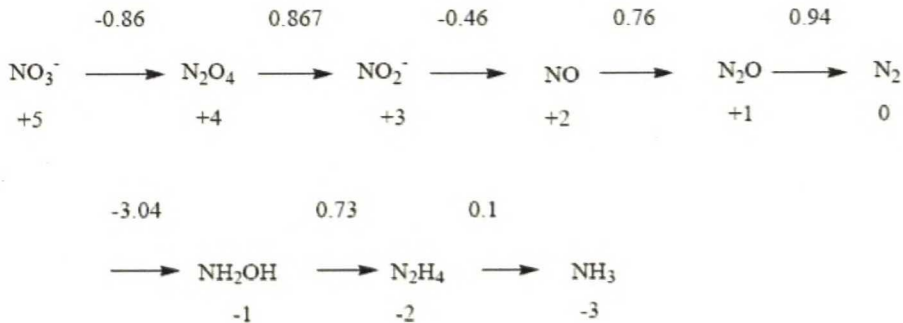
Latimer -diagrammista saa nopeasti selville eri hapetusasteiden väliset standardipelkistyspotentiaalit E^0 . Kahden hapetusasteen välinen pelkistys-/puolireaktio esitetään nuolella, jonka päälle kirjoitetaan vastaava standardipotentiaali. Mitä positiivisempi E^0 sitä helpommin vasemmalla puolella oleva yhdiste pelkistyy oikealle. Tällöin vasen puoli on hyvä hapetin ja päinvastoin.

Typen korkeiden hapetuslukujen yhdisteet ovat hyviä hapettimia ja pelkistyvät itse helposti happamissa olosuhteissa (Kuva 9).



Kuva 9. Typen Latimer -diagrammi happamassa ympäristössä (pH = 0). Nitraatit ovat vahvoja hapettimia.

Emäksisessä ympäristössä tilanne on hiukan toinen, jossa NO_3^- pelkistyy standardiolosuhteissa epätodennäköisesti (Kuva 7 ja Kuva 10) (Shriver et al, 1999):



Kuva 10. Typen Latimer -diagrammi vahvasti emäksisessä ympäristössä (pH=14).

Suora reaktio yhdisteiden yli lasketaan Gibbssin energian ja siitä saatavien standardielektrodipotentiaalien (yhtälö 15) summamuutoksen avulla (Shriver et al, 1999). Lyhyesti (20):

$$E^0 = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} \quad (20)$$

missä n on siirtyneiden elektronien määrä. Esimerkiksi kahden elektronin muutos $NO_3^- \rightarrow HNO_2$ saadaan (21),

$$E^0 = \frac{1 \times 0,803 + 1 \times 1,07}{1 + 1} V = 0,94 V \quad (21)$$

3.3 Kuparin ja nitraattien kilpailevat reaktiot elektrolyysissä

Kuparinitraattielektrolyysissä esiintyvät nitraatti-ionien sähkökemialliset ja kemialliset pelkistysreaktiot ovat haitallisia kuparin saostumisen kannalta. Nitraatti-ionien pelkistysreaktioilla on suuri standardielektrodipotentiaali E^0 ja siitä syystä nitraatit teoriassa pelkistyvät halukkaasti kuparin rinnalla. Tämän takia on syytä tutkia tarkemmin, mitkä seikat pelkistysreaktioihin vaikuttavat ja onko reaktioiden inhibointi mahdollista esim. parametreja muuttamalla.

Yhdistämällä kuparin ja nitraattien standardielektrodipotentiaalit Nernstin yhtälöön (16) saadaan reaktioille uudet tasapainopotentiaalit, jotka riippuvat lämpötilasta, aktiivisuudesta ja pH:sta.



Yhtälöistä (16), (21) ja (22) saadaan (23):

$$\rightarrow E^0 = 0,94 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[HNO_2]}{[H^+]^3 * [NO_3^-]} \right) \quad (23)$$

Mikäli yhtälö yksinkertaistetaan olettamalla lämpötilaksi 25 °C ja NO_3^- ja HNO_2 aktiivisuuksiksi 1 saadaan nitraatin pelkistymisen vain pH:sta riippuvaiseksi (24):

$$E^0 = 0,94 - \frac{0,059}{2} (\log(1) - 3 * \log[H^+]) = (0,94 - 0,09 pH) V \quad (24)$$

Aktiivisuuksien ja aktiivisuuserrointen laskentaan tarvitaan laajaa kokeellista tietoa liuoksessa olevien ionien keskinäisestä vaikutuksesta (katso kappale 3.7).

Aktiivisuuksien muutosten tietäminen saattaa auttaa sopivan nitraattipitoisuuden löytämisessä elektrolyysiin.

Yhtälöstä 23 nähdään, että vetyioneja lisäämällä pH laskee ja uusi tasapainopotentiaali E^0 nousee. Mikäli NO_3^- ionin aktiivisuus (yhtälö 18) on suuri, kasvaa pelkistysreaktion todennäköisyys ts. E^0 edelleen. Muille tasapainoreaktioille saadaan vastaavasti yksinkertaistettuna (Brüning et al, 1985):



Reaktioista ja diagrammeista havaitaan, että nitraattien pelkistysreaktiot ovat tempodynaamisesti todennäköisempiä matalilla pH -arvoilla (korkeampi $E^{0'}$) ja kuluttavat vetyioneja sekä elektroneja. Tämä viittaa itse elektrolyysissä katodilla mahdollisesti tapahtuviin kilpaileviin reaktioihin sekä pH:n paikalliseen nousuun (Filimonov et al, 2001) (Brüning et al, 1985) ja kuparin saostuksen virtahyötysuhteen laskuun. Virtahyötysuhde voidaan mitata punnitsemalla valmistunut katodikupari ja verrata sitä teoreettiseen saantoon (yhtälö 13). Kuparisaostuman laadulla ja virtahyötysuhteella havaittiin kokeellisessa osassa olevan korrelaatio (Kappale 8).

Nitraattireaktioiden kinetiikka on kuitenkin kompleksista ja hidasta, mikä johtuu Brüning et al. mukaan reaktion (22) - (23) vaiheista ja reaktiovaiheiden inhiboinnin luonteesta (heterogeeninen reaktio). Reaktiovaiheet ovat (Brüning et al, 1985):

- 1) $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- = \text{HNO}_3$
- 2) $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_4$ hitain reaktio
- 3) $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$
- 4) $\text{NO}_2 + \text{e}^- = \text{NO}_2^-$
- 5) $\text{H}^+ + \text{NO}_2^- = \text{HNO}_2$

Reaktiovaihe 2) on Brüningin mukaan hitain, johtuen sen heterogeenisesta luonteesta. Reaktioon vaikuttaa mahdollisesti liuoksessa valmiina oleva heikko happo HNO_2 . Heikon hapon HNO_2 muodostumisreaktio on kokonaisreaktiota katalysoiva (vrt. reaktiovaiheet 5 ja 2) (Brüning et al, 1985).

Lisäproblematiikkaa tuo kupari-ionien ja kuparipintojen katalysoiva vaikutus nitraattien pelkistyksessä, jota on tutkittu laajasti mm. juomavesien puhdistuksissa niin happamissa kuin emäksisissä ympäristöissä (Ohmori et al, 1998) (Kyriacou et al, 2005) (Bouzek et al, 1999) (Polatides et al, 2005) (Epron et al, 2003). Lisäksi nitraattireaktioiden pelkistystä kuparin katalysoimana on tutkittu korroosion inhibiittorina happamassa ympäristössä (Filimonov et al, 2004) sekä yleisesti kuparin sähkökemialliseen saostamiseen liittyen (Vazquez-Arenas et al, 2007), (Hope et al, 2004).

Vaikka termodynaamisesti nitraatteja voidaan pelkistää verrattain korkeissa potentiaaleissa, vaatii se pienillä nitraattipitoisuuksilla huomattavan ylipotentiaalain katodiseen suuntaan, jopa -0,1-0,2 V asti (Filimonov et al, 2001). Lisäksi Filimonov et al. todistivat polarisaatiotesteillä, että vain Cu^+ ionit vaikuttavat nitraattien

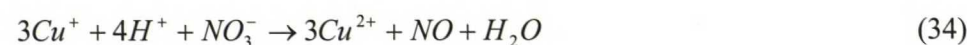
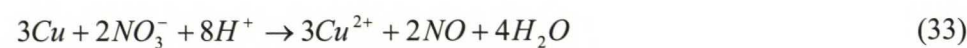
pelkistykseen katalysoivasti kiinteän elektrodin tai Cu^{2+} ionien sijaan (Filimonov et al, 2004). Elektrolyysissä kuitenkin Cu (I) ioneja esiintyy yleensä vain kiinteän Cu ja Cu^{2+} ionin yhteydessä disproportoitumisreaktioissa. pH:n lasku vastaavasti kiihdyttää katodista virtaa $Cu(NO_3)_2$ -liuoksissa. Tutkimuksessa käy selville, että H^+ , Cu^{2+} , NO_3^- ionit ottavat osaa keskinäisvaikutuksiltaan pelkistuksen kinetiikkaan vaikuttamalla Cu^+ tasapainoon (Filimonov et al, 2004). NO_3^- -ja H^+ -ionit vaikuttavat tasapainoon samaan suuntaan (yhtälö 23). Mitä korkeampi on liuoksen typpihappo- tai nitraattipitoisuus, sitä voimakkaammin hapettava liuos on ja nitraattireaktiot katodilla mahdollisia termodynamiikan kannalta (korkea E^0). Korkeampi pitoisuus vaikuttaa myös kinetiikkaan, sillä silloin pienemmällä poikkeutuksella (polarisaatiolla) tasapainosta virrantiheys on suurempi. Suurilla vetyionipitoisuuksilla vastaavasti pH on matalampi ja E^0 korkeampi. Pelkistysreaktiot teorian mukaan hidastuvat niihin liitetyn pH:n nousun yhteydessä (Brüning et al, 1985).

Positiiviset maa-alkalimetalli-ionit ja kupari-ionit kuljettavat nitraatteja katodipinnalle, jossa ne voivat pelkistyä, vaikka pinnan potentiaali olisikin repulsiivinen anioneille (Ohmori et al, 1998). Erityistä huomiota kiinnitti Ohmorin tutkimuksissa, päinvastoin kuin Brüning et al. ovat todenneet, että pH:n lasku *alle* 1,4-1,6:n 0,5 M natrium- ja cesiumnitraateilla pudottaa NO_3^- pelkistuksen virtahtyötysuhteen 5 %:iin, kun se yli 2 pH arvoilla on 50 % luokkaa kummallakin suolalla (Ohmori et al, 1998). Tosin katodimateriaali oli testissä jalompi kuin teräs ja kupari ja maa-alkalimetallien reaktioherkkyys suurempi kuin kupari-ioneilla.

Kuparin yksinkertaistettuja hapetus-pelkistys tasapainopotentiaaleja on selvitetty yhtälöissä (29)-(32):

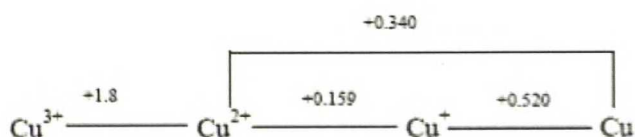


Kupari voi liueta myös kemiallisesti (Filimonov et al, 2004):



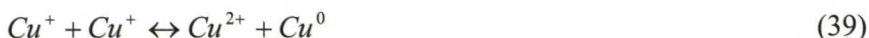
Yleisesti hyväksytyn teorian mukaan kuparin liukeneminen ja saostuminen käy läpi vaiheittaisen varauksensiirtoreaktion, jossa Cu^+ ja Cu^{2+} -ionit ovat tasapainossa

metallisen kuparin kanssa (Kuva 11). Cu^+ ei ole vakaa vaan disproportoituu kiinteäksi kupariksi ja kupari (II) -ioneiksi.



Kuva 11. Kuparin Latimer -diagrammi

Tasapainoreaktio on esitetty yhtälössä (39):



Lisäksi kupari (I) voi reagoida ilman hapen kanssa:



Jos kupari (I) konsentraatio katodilla putoaa tai häiriintyy, diffuusiopolarisaatio kasvaa ja saostuman laatu huononee (Aromaa, 2007). Samoin anodilla tasapaino ja $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ kinetiikka saattaa hidastua mikäli Filimonov et al. oletuksen mukaan $Cu(I)$ -ionit osallistuvat samalla katalyyttisesti nitraattien kemialliseen pelkistykseen (yhtälö 34) (Filimonov et al, 2004) tai pelkistyvät katodilla sähkökemiallisesti (22)-(28) (Brüning et al, 1985).

Nitraattien kemiallinen pelkistys on mahdollista reaktioiden (33) - (35) mukaan.. Nitraattien kemialliset pelkistysreaktiot ovat mahdollisia katodilla tai erikseen erillisessä pinta-alaltaan suuressa kuparipitoisessa sementointikerroksessa tai esim. suuren anodin pinnalla Cu^+ muodostumisreaktion yhteydessä. Erillistä sementointikerrosta on esitetty patenteissa ja muussa kirjallisuudessa lähinnä hopean sementoimiseen (Kim et al, 2003) (Ogata et al, 1989), mutta sillä saattaa olla positiivisia vaikutuksia myös nitraattien pelkistämisessä.

Erikoisempia amiineja ja ureaa lisäaineeksi elektrolyyttiin nitraattien neutraloimiseksi kompleksimuotoon ehdottavat Mockrin et al (Mockrin et al, 1977). Polyvinyylialkoholin ja polyetyleeniglykolin lisäystä tasoittamaan pintaa ehdottavat Masaki ym. (Masaki et al, 2005) ja polyakryylihappoja yleisiksi raffinoinnin

lisäaineiksi parantamaan saostusta Martin ym. (Martin et al, 1998). Lisäksi elektroniikassa kuparin pinnoituksessa (electroplating) on havaittu kahden hapon yhteisvaikutuksella olevan parempia ominaisuuksia tasoitus- ja peittokykyyn (Morrissey, 2004). Happoyhdisteitä pinnoitukseen on patentoitu lukuisia.

Täysin nitraateista poikkeavia kuparikylpyjä on myös testattu eri pH pitoisuuksilla perustuen mm. fluoroboraateihin, pyrofosfaatteihin ja sitruunahappoon sekä eri amiineihin (Ekström, 1990).

3.4 Kuparin kasvun kinetiikka ja morfologia nitraattikylvyssä

Kuparin kasvun morfologia ja kinetiikka kiinnostaa erityisesti katalysoitujen nitraattireaktioiden inhiboinnin ymmärtämiseksi. Kokeellisessa osassa kuparin kasvun on havaittu olevan joko tiivistä ja laadukasta tai erittäin huonoa ja huokoista tummaa kuparioksiduulia. Teorian mukaan nitraattireaktiot aiheuttavat katodilla paikallista pH:n kasvua ja siten mahdollistavat tumman kuparioksiduulin synnyn. Kuparin saostuksen alkuhetkien onnistumisella teräkselle oletetaan olevan tärkeä merkitys tiiviin kuparin kasvuille. Nitraattireaktioita tulisi inhiboida mahdollisuuksien mukaan katodilla. Aihetta on yleisesti alettu tutkimaan enemmän vasta lähiaikoina.

3.4.1 Kinetiikka

Kuparin kasvu perinteisessä sulfaattiliuoksessa on riippuvainen $Cu^0 / Cu^+ / Cu^{2+}$ - tasapainosta ja diffuusiosta elektrodin ja liuoksen välissä (Aromaa, 2000).

Cu^{2+} / Cu^+ tasapainoa kuparin saostumisen kinetiikan ja morfologian suhteen (1 M $NO_3^- / 0,1M Cu^{2+} / pH = 3$) kuparinitraattiliuoksessa on tutkittu viime aikoina (Vazquez-Arenas et al, 2007). He ehdottavat, että nitraattipelkistysreaktion (25) kontribuutiovirta katodilla on:

$$I_{NR} = zFk_{NR}\theta \quad (41)$$

missä k_{NR} on nitraattipelkistysreaktion kineettinen vakio ($\frac{mol}{cm^2 \times s}$) ja θ muodostuneen kuparin pinnan peittoaste. k_{NR} saadaan Butler-Volmer yhtälön relaatiosta:

$$k_{NR} = k_{NR}^0 \exp \left[-\frac{\alpha_{NR} z F E}{RT} \right] \quad (42)$$

missä α_{NR} on nitraattipelkistysreaktion varauksensiirtokerroin. Mitä negatiivisempaan suuntaan potentiaalit muuttuvat sitä nopeammin myös nitraattien pelkistysreaktio tapahtuu k_{NR} termin kasvaessa. Tätä kautta myös nitraatti-ionien ionivahvuus ja aktiivisuus (tehollinen konsentraatio) vaikuttavat reaktion kinetiikkaan.

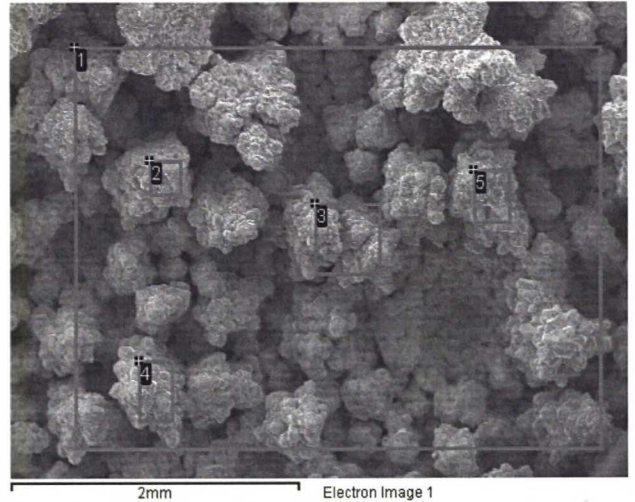
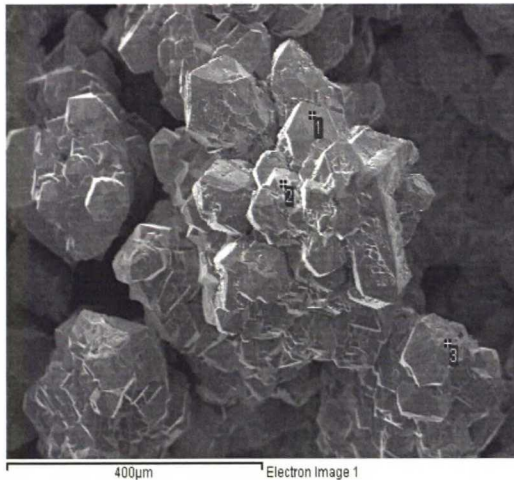
Muut kineettiset termit, jotka vaikuttavat kuparin saostukseen, ovat varauksensiirrosta aiheutunut virta Cu^{2+} / Cu^+ välillä [I_{et} ; A/m²], 3D-dc kidealkioiden kasvuun kuluva virta [I_{3D-dc} ; A/m²] ja kaksoiskerroksen

purkautumiseen kuluva virta [I_{dl} ; A/m²]. $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ Reaktiolle virta I_T saadaan summasta (Vazquez-Arenas et al, 2007):

$$I_T = I_{et} + I_{3D-dc} + I_{NR} \quad (43)$$

3.4.2 Morfologia

Nitraatti-ioneilla on havaittu myös epästabiiloiva piirre $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ hydraatiossa (Vazquez-Arenas et al, 2007). Nitraattien pelkistyessä katodilla kuparin kasvu on hyvin paikallista, mitä on tutkittu hyvin lyhyillä saostusajoilla (2 s - 50 s). Kuparikiteiden kasvupisteiden muuttuminen kappalemäärissä ja koossa pienemmiksi vaikuttaa morfologiaan. Kasvumekanismien on todettu olevan joko tasaisia pieniä hyvin muodostuneita kiteitä tai paikallista dendriittistä kasvua (Vazquez-Arenas et al, 2007), mikä havaittiin myös tässä työssä kokeellisessa osassa katodihieiden poikkileikkauksista ja pintakuvista (Kuvat 12). Hope et. al toteavat myös, että dendriittimäinen ja erittäin paikallinen kuparikiteiden kasvu saattaa johtua NO_3^- adsorptiosta ns. aktiivisille pistemäisille paikoille ja pelkistymisestä niissä katalyyttisesti kuparin avulla (Hope et al, 2004). Dendriittimäisen paikallisen kuparikasvun on todettu kiihtyvän, koska hyvin muodostuneiden pienten kuparikiteiden on havaittu katoavan ajan myötä (Vazquez-Arenas et al, 2007).



Kuvat 12. Tämän työn kokeiden pintakuvissa paikallista kasvua (dendriittiä), jossa kuparioksiduulia pH:n paikallisen nousun takia.

3.5 pH ja siihen liittyvät ongelmat

Kappaleen 3 alussa esitetyissä termodynamiikan kannalta oleellisissa nitraattien ja kuparin tasapainoreaktioyhtälöissä ei ole otettu huomioon kuparien ja nitraattien keskinäisvaikutuksia, jotka mahdollisesti muuttavat tasapainoa ja ylipotentiaalia. Kuparipinnoilla ja Cu(I)-ioneilla on havaittu olevan suuri katalysoiva vaikutus nitraattien pelkistymisessä matalilla pH:lla ja negatiivisilla jännitteillä. Vaikka pelkistyminen NO_3^- ja NO_2^- kesken edelleen HNO_2 :ksi on hitain reaktiovaihe (yhtälöt (22)-(24)), muuttuvat elektrolyytin varaustasapaino ja pH teoriassa jatkuvasti. pH muuttuu ellei liuokseen lisätä typpihappoa HNO_3 tai vastaavasti jotain muuta hyvin liukenevaa happoa (Taulukot 7). Ongelmana nitraattien pelkistysreaktioissa on erityisesti katodin pH:n paikallinen nousu johtuen vetyionien osallistumisesta reaktioihin.

Kuparioksiduulin muodostuminen yli 2,2 pH:n arvoilla (yhtälö 30) on este tiiviin ja laadukkaan katodikuparin saostumiselle. Toisaalta pH ei saa olla liian alhainen nitraattien pelkistysreaktioiden tasapainopotentiaalin noustessa (korkeampi E^0) (yhtälöt (22) –(28)).

Typpihapon lisäyksen kanssa ongelmana ovat helposti pelkistyvät nitraatti NO_3^- -ionit, varsinkin kun pH samaan aikaan laskee (itse katalysoiva reaktio (22)-(23)). Kirjallisuudessa ja patenteissa on esiintynyt eniten suolahapon HCl lisäystä kiertoon (n. 100 - 200 mg/l) ja sitä on esitetty myös hopean saostamiseen liuoksesta (Kim et al, 2003) (Ogata et al, 1989), mutta todellisuudessa se vaikuttaa myös pH- ja ionivaraustasapainoon sekä liuoksen sähkönjohtokyvyn ylläpitoon (Taulukot 7). Lisäksi Cl^- -ionien on havaittu jo pieninä määrinä estävän NO_3^- ionien pelkistymistä elektrodin aktiivisilla paikoilla adsorboituen itse voimakkaammin (Vooys et al, 2000).

Virtahyötysuhteen optimoinnin ja kuparin tiiviin saostumisen kannalta nitraattien pelkistysreaktiot tulisi estää katodilla. pH:n tasapainottamiseksi systeemissä muiden vahvojen happojen avulla voidaan tarkastella kloori-, jodi- ja bromi- ionien sähkönjohtavuuksia (Taulukot 7) ja Frost –diagrammeja. Frost -diagrammista nähdään kyseisten ioinien termodynaaminen stabiilisuus (Liite 5, Lethbridge yliopisto, 2007).

Taulukot 7. Happojen happovakioita niiden vesiliuoksille T = 25 °C ja ionien johtokyky vesiliuoksessa T = 25 °C. Vahvojen happojen $pK_a < 0$ (Shriver et al, 1999).

Acid	pK_a
HF	3.17
HCl	-8*
HBr	-9*
HI	-10*
H ₂ CO ₃	6.35
HClO ₄	<0
HNO ₃	<0
H ₃ PO ₃	1.5
H ₃ PO ₄	2.15
H ₂ SO ₄	<0
CH ₃ COOH	4.56
C ₆ H ₅ COOH	4.00
NH ₄ ⁺	9.25
C ₅ H ₅ NH ⁺	5.25

* Estimated value

Table 24.4 Limiting ionic conductivities in water at 298 K, λ° (mS m² mol⁻¹)

Cations		Anions	
Ba ²⁺	12.72	Br ⁻	7.81
Ca ²⁺	11.90	CH ₃ CO ₂ ⁻	4.09
Cs ⁺	7.72	Cl ⁻	7.635
Cu ²⁺	10.72	ClO ₄ ⁻	6.73
H ⁺	34.96	CO ₃ ²⁻	13.86
K ⁺	7.350	(CO ₂) ₂ ²⁻	14.82
Li ⁺	3.87	F ⁻	5.54
Mg ²⁺	10.60	[Fe(CN) ₆] ³⁻	30.27
Na ⁺	5.010	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	44.20
[N(C ₂ H ₅) ₄] ⁺	3.26	HCO ₂ ⁻	5.46
[N(CH ₃) ₄] ⁺	4.49	I ⁻	7.68
NH ₄ ⁺	7.35	NO ₂ ⁻	7.146
Rb ⁺	7.78	OH ⁻	19.91
Sr ²⁺	11.89	SO ₄ ²⁻	16.00
Zn ²⁺	10.56		

Hoopenitraattikylvyssä on paljon samaa kuin kuparinitraattikylvyssä, mutta se ei ole niin pH-kriittinen kuin kupari vaan saostusta voidaan jatkaa korkeammissa pH arvoissa. Lisäksi hopean standardielektrodipotentiaali $E^0 = +0,8$ V on huomattavasti korkeampi kuin kuparin ($E^0 = + 0,34$ V).

3.6 Elektrolyysiparametrit

Tässä työssä parametrimuuttujiksi valittiin kuparipitoisuus, virrantiheys, lämpötila ja kokeiltiin muutamaa lisäainetta. Elektrolyysikennon geometria vaikuttavaa myös saostuman laatuun ja ylipotentiaalin määrään.

3.6.1 Kuparipitoisuus

Kuparipitoisuus vaikuttaa teoriassa polarisaatioon ja maksimivirrantiheyteen. Mitä suurempi kuparipitoisuus on, sitä suuremmalla virrantiheydellä ja pienemmällä polarisaatiovaikutuksella voidaan kuparia teoreettisesti saostaa yhtälöiden (9) ja (11) mukaisesti. Tässä työssä testattiin 40 g/l (n. 0,63 M), 100 g/l (1,57 M) ja 150 g/l Cu – pitoisuuksia (2,36 M). Koska elektrolyytin valmistukseen käytettiin valmista

kuparinitraattisuolaa ja typpihappoa pH:n säätämiseen, oli NO_3^- -ionien molaalisuus alussa vastaavasti n. 1,4 M, 3,3 M ja 4,7 M ($M = \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ liuotinta).

3.6.2 Virrantiheys

Käytetty virrantiheys vaikuttaa suoraan katodin saostuksen nopeuteen ja siten tuottavuuteen ja kannattavuuteen. Lähellä rajavirrantiheyttä saostuminen on aineensiirron rajoittamaa, jolloin kasvu on dendriittistä ja erittäin paikallista. Erittäin suurilla virrantiheyksillä voidaan saostaa pulveria. Virrantiheyden jakautuminen profiilin huippuihin edesauttaa edelleen huonoa saostusta. Virrantiheys lasketaan katodin pinta-alan mukaan (yhtälö 12).

Virrantiheyksinä kokeissa testattiin polarisaatioajojen perusteella $100 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$ ja $200 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$. Polarisaatiokokeissa ei havaittu selkeää rajavirrantiheyttä vaan mitattu E, j - käyrä vaikutti olevan sekä aineensiirron että varauksensiirron rajoittamaa.

3.6.3 Lämpötila

Suurempi lämpötila nostaa atomien energiatasoa ja nopeuttaa nitraattien kemiallisia reaktioita (törmäysten määrä ja siten todennäköisyys kasvavat). Arrheniuksen yhtälöstä (44) saadaan reaktionopeus $k(T)$, joka on tarkasteltavasta reaktiosta riippuvainen:

$$k(T) = A * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (44)$$

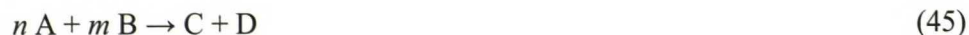
missä k = reaktionopeus, A = frekvenssitekijä ja E_a = aktivaatioenergia

Reaktion kertaluku ja reaktionopeus saadaan selville kokeellisesti.

Jotta reaktiot lähtisivät käyntiin, niiden on saatava ylimääräistä energiaa aktivaatiokynnyksen ylittämiseksi. Mikäli reaktio on varauksensiirron kontrolloimaa, niin n. 10 asteen nosto kaksinkertaistaa reaktionopeuden (Aromaa, 2000).

Reaktionopeusvakio vaikuttaa myös kinetiikkaan eli kokonaisreaktionopeuteen:

Reaktiolle:



reaktiotuotteen C muodostumisnopeus konsentraatioiden ja reaktionopeusvakion funktiona teoreettisesti:

$$\frac{d[C]}{dt} = k(T)[A]^n[B]^m \quad (46)$$

Kuparinitraattielektrolyysin on havaittu toimivan paremmin huomattavasti matalammissa lämpötiloissa ($T = 5-50\text{ °C}$) kuin sulfaattikylvyssä ($T = 65\text{ °C}$). Tähän ovat syynä puhtauspitoisuuden parantuminen esim. hopean suhteen (Kim et al, 2003) (Mockrin et al, 1977) ja mahdollisesti nitraattipelkistymisen ja muiden haitallisten reaktioiden hillitseminen katodilla (yhtälö 44). Korkeampi lämpötila toisaalta alentaa elektrolyytin tiheyttä, vaikeuttaa anodin passivoitumista ja nopeuttaa diffuusiota elektrodeilla (Biswas et al, 2002). Kokeissa käytettiin lämpötiloja $T = 22\text{ °C}$ ja $T = 35\text{ °C}$.

3.6.4 Lisäaineet

Lisäaineita käytetään elektrolyysissä tasoittamaan saostuneen kuparin pintaa ja pienentämään raekokoa. Ne vaikuttavat pinnan ja elektrolyytin väliseen potentiaalieroon adsorboitumalla Helmholtzin kerrokseen estäen siten kuparin saostumisen aktiivisiin paikkoihin, kuten profiilin huippuihin. Laadun kannalta on oleellista, että saostuma on mahdollisimman tiivis ja tasainen jotta epäpuhtaudet eivät pääse katodiin elektrolyyttisulkeumien ja muiden sulkeumien muodossa. Lisäaineiden oikea annostelu on erittäin tärkeää sopivan vaikutuksen aikaansaamiseksi

Polyetyleeniglykolia (PEG) ja polyvinyylialkoholia (PVA) testattiin niiden pinnantasoitus- ja rakeen pienentämisominaisuuksien perusteella (Hebert et al, 2005) (Stelter et al, 2002) (Masaki et al, 2005). Polarisaatiotesteissä ja saostuskokeissa testattiin lisäaineita 10 mg/l PEG ja 100 mg/l PVA pitoisuuksilla.

3.6.5 Elektrolyysikennon geometria

Elektrolyysilaitteiston geometria vaikuttaa saostuksen tasaisuuteen ja sitä kautta myös laatuun. Katodin ja anodin asettelu tulee olla mahdollisimman tarkka tasaisen virranjakauman ja pienen liuosvastuksen aikaansaamiseksi. Virranjakauma on tavallisesti suurin reunoissa ja saostuman kärjissä. Asiaan voidaan vaikuttaa pienentämällä anodin pinta-alaa, kasvattamalla elektrodien etäisyyttä, käyttämällä lisäaineina inhibiittoreita ja arvioida polarisaatiomittauksien avulla onko saostuminen varauksensiirron vai aineensiirron rajoittamaa (Aromaa, 2007).

3.7 Ionien aktiivisuus ja aktiivisuuskertoimien määrittäminen

Käsiteltäessä liuoksia, joissa ionien vahvuudet ovat yli 0,1 M aktiivisuudet poikkeavat konsentraatiosta ja reaktiot eivät ionien keskinäisvaikutusten takia käyttäydy ideaalisesti, kuten todella laimeissa liuoksissa voidaan olettaa. Keskivahvoissa liuoksissa on otettava huomioon aktiivisuuskertoimen vaikutus konsentraatioon yhtälön (18) mukaisesti. Aktiivisuuskertoimen määrittelyyn on kehitetty erilaisia malleja, mutta tunnetuin lienee keksijöidensä Peter Debyen ja Erich Hückelin yhtälö ja sen variaatiot (Grenthe et al, 2000) (Debye et al, 1923).

Yli 0,1 M konsentraatioilla on otettava huomioon lyhyen etäisyyden ei-elektrostaattiset voimat mukaan. Se tehdään lisäämällä ionivahvuudesta riippuva

termi Debye-Hückel yhtälöön. Ionille j varauksella z elektrolyytissä, jonka ionivahvuus on I_m (molaalisuus) saadaan aktiivisuuskertoimen γ_j :

$$\log_{10} \gamma_j = -z_j^2 D + \sum_k \varepsilon(j, k, I_m) m_k \quad (47)$$

missä D on Debye-Hückel termi:

$$D = \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B a_j \sqrt{I_m}} \quad (48)$$

A ja B ovat lämpötilasta riippuvia vakioita, joita on testattu laajasti eri yhteyksissä (Grenthe et al, 2000). a_j on tehollinen halkaisija j ionille. Lisäksi voidaan yksinkertaistaa (Grenthe et al, 2000):

$$B a_j = 1,5 \text{ kg}^{1/2} * \text{mol}^{-1/2} \quad (49)$$

Summatermi laskee mukaan kaikki ionit k , joiden molaalisuus on m_k liuoksessa.

Summatermi voidaan keskivahvoilla liuoksilla ja matalilla varauksilla ($z = 1-2$ ja alle $3,5 \text{ M}$ molaalisuuksilla) yksinkertaistaa koskemaan vain taulukoituja ionien empiirisiä keskinäisvaikutuskertoimia ε tai $\varepsilon(j, k, I_m)$ sekä vain reagoivien ionien ja elektrolyytin välisiä reaktioita (Grenthe et al, 2000).

4 EPÄPUHTAUKSIEN VAIKUTUS JA ELIMINOINTI

Kappaleessa 2 on esitetty kuparin puhtausvaatimukset ja merkittävimmät epäpuhtaudet. Tässä kappaleessa selvitetään miten tietyt epäpuhtaudet nitraattielektrolyysissä saadaan poistettua tai minimoitua ja minkälaisia ratkaisuja teollisuudessa on kehitetty nitraattielektrolyysin käsittelyyn.

4.1 Merkittävimmät epäpuhtaudet

Merkittävämmät epäpuhtaudet kuparielektrolyysissä ovat anodilta irtoavat epäpuhtausalkuaineet. Ne voidaan pääasiassa jaotella kiinteisiin ja liukeneviin epäpuhtauksiin.

Tässä työssä merkittävimpiin epäpuhtauksiin ja pitoisuuksiltaan korkeimpiin alkuaineisiin analyysin pohjalta kuuluvat rikki, hopea, rauta ja nikkeli (Liite 9). Rikkiä esiintyy katodilla pääasiassa elektrolyytisulkeumina ja katodin pintaan kiinni jääneenä huonon pesun ja huuhtelun seurauksena. Rikki liukenee niukasti kupariin, jolloin se rikastuu raerajoille ohuena filminä tai rakeina. Tämä heikentää oleellisesti kuparin toivottuja ominaisuuksia, kuten sitkeyttä ja sähkönjohtavuutta (Forsén et al, 1985).

Rauta ja nikkeli ovat epäjalompia kuin kupari ja ne liukenevat lähes kokonaan elektrolyyttiin. Elektrolyytin jatkuva puhdistaminen ja kierto pitävät epäpuhtausalkuaineet poissa katodilta paremmin kuin ilman puhdistusta. Korkea nikkelpitoisuus hidastaa kuparin liukenemista anodilta ja se voi aiheuttaa anodin passivoitumista (Saarnivuo, 2006). Kerasaostuminen on harvinaista (Hoffmann, 2004). Rauta- ja nikkelpitoisuudet katodilla voivat olla peräisin myös liuenneesta teräskatodista tai vastaavasti anodilta pikkuhiljaa liuenneena elektrolyyttiin ja anodiliejuun.

Hopea on jalompi aine kuin kupari ja se kersaastuu katodille. Hopeapitoisuus kertaalleen raffinoidussa 4N katodissa on n. 10 ppm luokkaa (Boliden, Pori) ja uuden nitraattiraffinoinnin jälkeen 0,1-3 ppm riippuen elektrolyysiprosessista ja parametreista. Pieninä määrinä hopealla katsotaan olevan kuitenkin jatkoprosessia parantavia vaikutuksia, kuten kuparin pehmenemislämpötilan nousu ja se ei vaikuta sähkönjohtavuuteen merkittävästi (Taulukko 2). Perinteisessä sulfaattiraffinoinnissa hopea saadaan suurimmalta osalta talteen ja jalostettua anodiliejusta arvometalliksi sekä myytyä eteenpäin. Ennen sulfaattiraffinointia hopeapitoisuus saattaa olla jopa 100 - 7000 ppm (Baltazar et al, 1989). Pääasiassa hopean määrä pyritään saamaan kuitenkin mahdollisimman pieneksi ja löytämään syyt hopean kulkeutumiselle katodille.

Suurin osa hopeasta liukenee kuparin mukana anodilta. Suuri osa hopeasta esiintyy kuparimatriisissa metastabiilina kiinteänä liuoksena. Hopea reagoi telluuri-selenidipartikkelien kanssa, jotka siirtyvät pääasiassa anodiliejuun. Lisäksi hopeaionit voivat saostua kiinteän ja yhdenarvoisen kuparin kanssa anodi-elektrolyytti diffuusiokerroksessa (50)-(51) (Baltazar et al, 1989).



Hopean määrä on riippuvainen diffuusion kontrolloimasta rajavirrantiheydestä (yhtälö 11):

$$i_L = \frac{z \cdot F \cdot D_A \cdot (c_A - c_A^x)}{\delta}$$

Mitä pienempi hopeakonsentraatio liuoksessa on sitä pienempi on rajavirrantiheys ja saostunut määrä. Alempi lämpötila pienentää lisäksi diffuusiokerrointa, Stokes-Einsteinin yhtälön mukaan (52):

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu r} \quad (52)$$

missä k = Boltzmannin vakio, T = elektrolyytin lämpötila, μ = elektrolyytin viskositeetti.

Sekoitus ohentaa diffuusiokerrosta, mikä kasvattaa rajavirrantiheyttä ja saostumista. Lisäksi suuremmalla kuparipitoisuudella on havaittu olevan katodin hopeapitoisuutta nostava vaikutus ja pienellä Ag/Te suhteella laskeva vaikutus (Baltazar et al, 1989).

Lisäksi on todettu, että riippumatta anodin hopeapitoisuudesta Ag^+ pitoisuus elektrolyytissä vaihtelee $0,13 \pm 0,02$ mg/l (Baltazar et al, 1989). Hopeakloridit eivät tätä korkeamman liukoisuuden takia ole merkittävä tekijä hopean saostamisessa ainakaan perinteisessä sulfaattiraffinoinnissa (Baltazar et al, 1989). Hopea todennäköisesti kerasaostuu, kunnes tietty pitoisuus ja termodynaaminen tasapaino on saavutettu liuoksessa (Brüning et al, 1985).

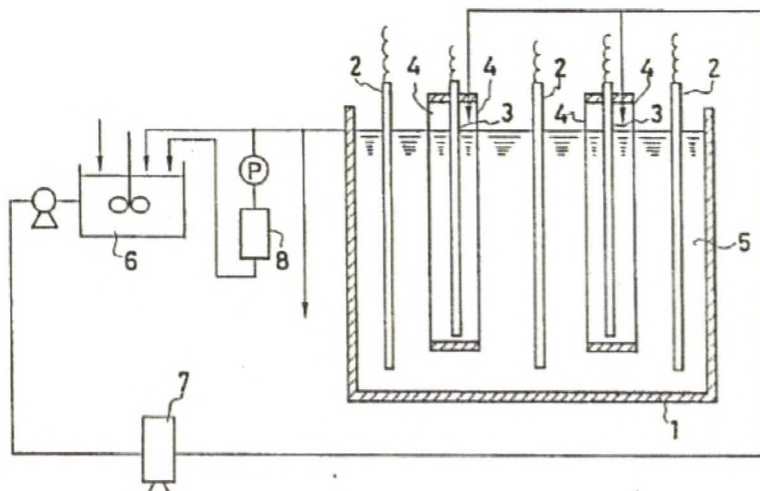
Tässä työssä kertaalleen raffinoitua 4N katodi-anodin kanssa elektrolyytin hopeapitoisuus nitraattipohjaisessa elektrolyysissä vaihteli 0,02 mg/l – 0,11 mg/l (Liuosanalyysi liite 6) lopun hopean siirtyessä anodiliejään ja katodille.

4.2 Eri kennoratkaisut

Perinteisellä kennoratkaisulla ei nitraatti- tai sulfaattipohjassa ilman liuoskiertoa ja suodatinkankaita päästä 6N puhtauteen. Heikkoja puolia perinteisessä kennoratkaisuissa on epäpuhtauksien kerääntyminen elektrolyyttiin ja sitä kautta katodille. 5N puhtauteen tällä ns. yksinkertaisella menetelmällä tosin päästään suhteellisen vähäisillä investoinneilla ja tarkalla parametrivalinnalla. 6N tason takaamiseksi on kehitetty erilaisia kierrätys-suodatusratkaisuja. Ne vaativat kuitenkin elektrodien etäisyyden kasvattamista suodatinkankaiden takia ja päivityksiä liuoskiertoon.

Teollisuudessa ja patenteissa on ehdotettu erilaisia kennoratkaisuja ja kierrätys-sementaatio vaihtoehtoja poistamaan rikkiä, hopeaa, rautaa ja

nikkeliä sekä muita epäpuhtauksia. Takashi ja Ogata ovat kehittäneet Nippon Mining Co:n kanssa yhteistyössä elektrolyytin kierrätykseen, aktiivihiilikäsittelyn yhdistettynä suodatukseen, katodi- ja anodipuolen erottamisen sekä suolahapon lisäämiseen perustuvan prosessin (Kuva 13).

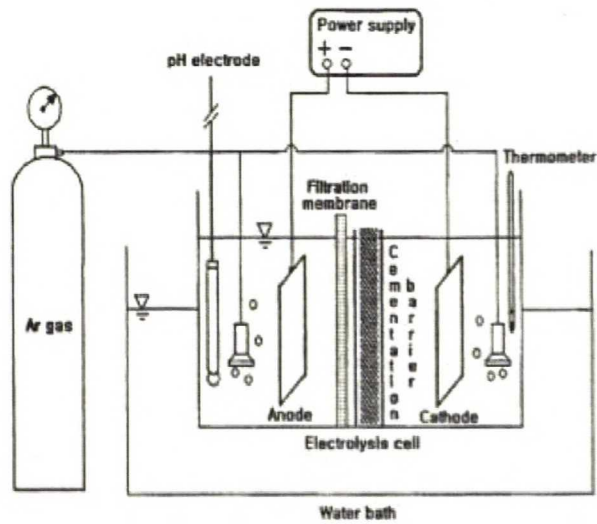


Kuva 13. Ogatan kierrätys- ja puhdistusratkaisu. 1. Elektrolyysikenno 2. Anodi 3. Katodi 4. Suodatinkangas, diafragma 5. Elektrolyytti 6. Sekoitin ja tuoreen elektrolyytin syöttö 7. Filtteri 0,2 – 2 μm 8. Aktiivihiilikenno (tarvittaessa)

Katodi on eristetty kummaltakin puolelta suodatinkankaalla (esim. tetron) tai ioninvaihtomembraanilla. Hopea poistetaan päästämällä elektrolyytti kosketuksiin metallisen kuparin kanssa sekoituskennoissa (6) noin 4 h:n ajan ja lisäämällä suolahappoa n. 100 mg/l (Ogata et al, 1989). Joissakin tapauksissa elektrolyytti suodatetaan ensin aktiivihiilisuodattimen (8) kautta. Lisäksi hopeasta puhdistettu elektrolyytti kierrätettiin vielä 0,2 – 2 μm suodattimen kautta (7) ja syöttämällä se uudestaan katodipuolelle. Liuoksen suodattaminen puhdistuskiertoon tapahtuu anodipuolelta. Kuparipitoisuus oli n. 50 g/l ja pH pidettiin happolisäyksillä tasaisesti 1,7:ssä ja lämpötila 22 – 27 °C:ssa. Etäisyys katodin ja anodin välillä oli 40 mm ja virrantiheys 100 A/m². Rikki ja hopeapitoisuudet olivat alle 0,5 ppm (Ogata et al, 1989).

Toisessa samantyyppisessä ratkaisussa käytetään argon-kaasua. Sen tarkoitus on poistaa ylimääräinen liuennut happi ja sekoittaa liuosta homogeenisuuden takaamiseksi ainakin 30 min ennen elektrolyysin alkua ja sen aikana (Kuva 14). pH säädettiin 1,5 -1,7 alueelle typpihapolla ennen elektrolyysiä ja jatkuvasti sen aikana. pH:ta tarkkailtiin anturilla. Ennen elektrolyysiä liuos suodatettiin 0,2 μm suodatuspaperilla, jonka jälkeen liuokseen lisättiin 100 - 200 mg/l suolahappoa hopean saostamiseen (Kim et al, 2003). Oletetun hopean poiston jälkeen liuos suodatettiin uudestaan. Puhdasta kupariverkkoa käytettiin sementaatiokerroksena anodin ja katodin välillä. Lisäksi testattiin erillisen 0,35 μm filterikerroksen vaikutusta anodin ja katodin välillä (Kuva 14). Katodin ja anodin etäisyys oli 40 mm ja Cu -pitoisuus 0,6 M – 0,8 M. 500 ml elektrolyytin kierto tapahtui pumppaamalla

se anodiselta puolelta katodiselle sementaatiokerroksen kautta 50 ml/min nopeudella. Kierro alkoi 2 h ennen elektrolyysiä (Kim et al, 2003).



Kuva 14. Ar-kaasun sekoitukseen ja sementaatio-suodatusprosessiin perustuva kennoratkaisu.

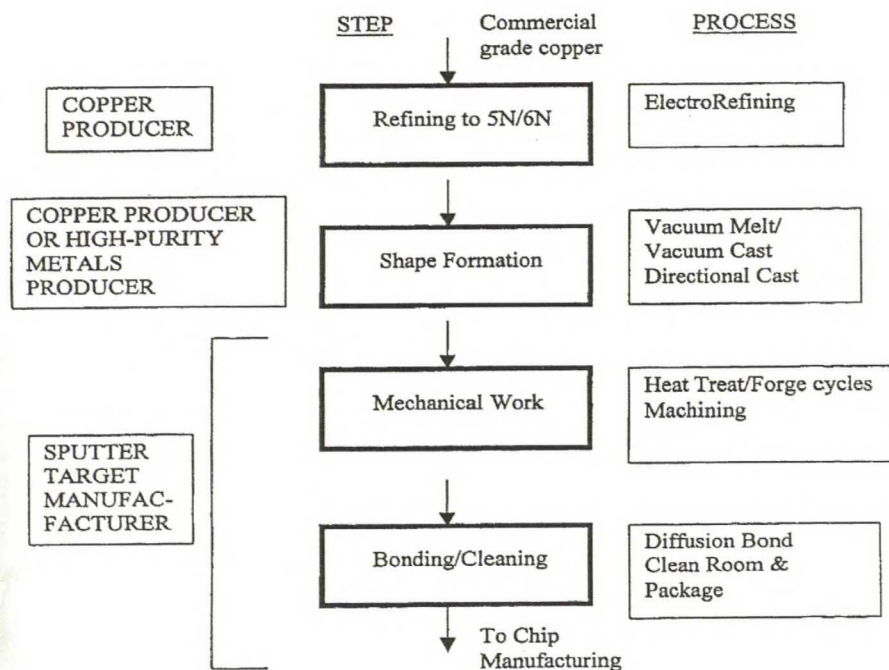
Myös muissa yhteyksissä esitetyt kennoratkaisut ovat periaatteeltaan samanlaisia. Liuospuhdistusta, aktiivihiilisuodatusta, sementaatiota ja ioninvaihtomenetelmän tehokkuutta on tarkasteltu enemmän Saarnivuon talteenottoelektrolyysiä käsittelevässä diplomityössä (Saarnivuo, 2006).

5 ERITTÄIN PUHTAAN KUPARIN KUSTANNUSTEKIJÄT

Erittäin puhtaan kuparin valmistus on houkuttelevaa, koska siitä voidaan pyytää korkeampaa hintaa verrattuna grade A hintoihin Lontoon metallipörssissä. Tässä kappaleessa on tarkasteltu lyhyesti ultrapuhtaan kuparin myyntiä ja hintoja sekä mitkä kustannustekijät vaikuttavat eniten ultrapuhtaan kuparin tuotantoon.

5.1 Hinta ja markkinat

Erittäin puhtaan kuparin tuotanto alkaa yleisesti jo kertaalleen raffinoidusta katodikuparista, jonka jälkeen se puhdistetaan toistamiseen esim. nitraattikylvyssä viimeisten ppm tason epäpuhtauksien poistamiseksi. Tuottavuudeltaan nitraattipohjainen raffinointi ei ole parasta luokkaa, mutta kannattavaa jos myyntihinta on moninkertainen verrattuna grade A katodikupariin. Yleisesti tuotantoketjussa on monta käsittelyvaihetta ja valmistajaa ennen käyttöä esimerkiksi sputterointikohteeksi (Kuva 15) (Ojebuoboh et al, 2004). Nykyään kuparin jatkojalostusyritykset tuottavat kuparin mahdollisimman pitkälle lopputuotteeksi ja tekevät yhteistyötä sekä jakavat tietoa tuotantoketjun yritysten kanssa.



Kuva 15. Erittäin puhtaan kuparin tuotantoketju ja tekijät (Ojebuoboh et al, 2004).

Puolijohdeteollisuuden sovellukset erittäin puhtaalle 5N – 6N kuparille ovat kiinnostavia, mutta massamarkkinat ovat muualla. On ennustettu, että erittäin puhtaan kuparin tarve puolijohdeteollisuudessa on n. 15000 t / v, joka on alle 0,1 % vuosittaisesta katodikuparin valmistuksesta (17,4 Mt). Tosin hinta on kokonaisvalmistuksesta n. 2 % eli yli 20 -kertainen verrattuna grade A:n tonnihintaan (Ojebuoboh et al, 2004). 2007 vuoden lopulla se Ojebuobohin mukaan tarkoittaisi n. 140 000 \$/tonni erittäin puhtaalle yli 5N kuparille (grade A n. 7000\$/tonni) eli 140\$/kg tai n. 100 €/kg (LME, 2007).

Valmiita sputterointikohteita ja erittäin puhtaan kuparin muita lopputuotteita esim. laboratoriokäyttöön (500 g – 2 kg kappaleina) myydään tällä hetkellä 5N pitoisuuksilla 220 €/500 g ja 6N 270 €/500 g hintaan. Kilohinnoissa se vastaa n. 440 - 540 €/kg (MaTeck Material-Technologie & Kristalle GmbH, 2007) (metals.about, 2007). Taulukossa 8 on lueteltu kuparipuhtauksien eroja. Massatilauksissa ja käyttökohteesta sekä puhtaudesta riippuen hinta on luultavasti lähempänä 200 €/kg.

On hyvin tyypillistä, että tiettyjä epäpuhtauksia ei ilmoiteta tarkasti ja joitain on jätetty kokonaan pois (Taulukko 8).

Taulukko 8. Tyypillisiä epäpuhtauspitoisuuksia sputterointikohteessa, ppm (MaTeck)

	Cu 5N	Cu 6N
Na	0,01	0,01
Mg	0,01	0,01
Al	0,50	0,05
Si	0,10	0,05
P	0,01	0,01
K	0,01	0,01
Ca	0,10	0,01
Ti	0,05	0,05
Cr	0,02	< 0,01
Mn	0,10	< 0,01
Fe	1,0	0,20
Ni	0,50	0,01
Co	< 0,01	< 0,01
Zn	0,50	0,05
As	0,10	0,03
Se	0,10	0,02
Ag	1,00	0,10
Cd	< 0,01	< 0,01
Sn	1,00	0,10
Sb	1,00	0,10
Au	0,10	< 0,01
Tl	< 0,01	< 0,01
Pb	0,50	0,05
Bi	0,10	0,05

5.2 Energia ja virtahyötysuhde

Kuparinitraattielektrolyysin termodynaaminen kennojännite on 0. Käytetty jännite kuluu siis vain elektrodien polarisoimiseen ja eri vastusten voittamiseen.

Kennojännitteen pääkomponentti on liuosvastus, joka riippuu elektrolyytin ja sen ionien sähkönjohtavuudesta sekä elektrodien etäisyydestä (Taulukko 9) (Aromaa, 2007). Ionien sähkönjohtavuuksia on esitetty taulukossa 7. Mitä korkeampi ionivahvuus nitraattiliuoksessa, sitä johtavampi liuos on. Korkealla ionivahvuudella on tosin haittansa nitraattireaktioiden todennäköisyyden lisääntyessä. Yleisesti ottaen laimeilla liuoksilla kustannukset tulevat kalliimmiksi matalamman rajavirrantiheyden ja hitaamman aineensiirron takia.

Lämpötilan nosto parantaa johtavuutta ja laskee kennojännitettä. Lämpötila ei toisaalta saa olla liian suuri nitraattireaktioiden nopeutuessa ja epäpuhtauksien kulkeutuessa katodille.

Pienempi elektrodien etäisyys laskee vastusta ja siten kennojännitettä. Se ei saa olla kuitenkaan liian pieni mahdollisen sementointikerroksen tarvitseman tilan tai epäpuhtauksien kulkeutumisen takia.

Taulukko 9. Kennojännitteen tyypillisimmät komponentit ja arvot raffinoinnissa (Aromaa, 2007).

Potential source	Overpotential range, V
Electrolyte resistance	0.11–0.13
Cathode overpotential	0.04–0.08
Anode overpotential	0.03–0.06
Contact resistance	0.01–0.02
Total	0.19–0.29

Energian kulutus $w \left[\frac{J}{g} \right]$ voidaan laskea kaavasta (53):

$$w = \frac{z * F * E_{cell}}{\eta * M} \quad (53)$$

ja jakamalla oikea puoli 3600:lla ⁷ saadaan energian kulutus kWh per saostunut kg kuparia.

Kennojännitteen tulisi siis olla mahdollisimman pieni ja virtahyötysuhteen mahdollisimman suuri. Optimaalinen tilanne on yleensä kuitenkin kompromissi sopivan virrantiheyden ja kennojännitteen sekä käytetyn ajan ja pääoman sitomisen kesken. Liian korkeilla virrantiheyksillä lähellä rajavirtaa saostuma on huonolaatuista

⁷ 1 kWh = 3,6 MJ

ja kennojännite kohoaa liian suureksi, toisaalta pienillä virrantiheyksillä kuparia saostuu hitaammin ja tuottavuus putoaa.

Tässä työssä kuparinitraattielektrolyysissä 3 l kennossa $100 \frac{A}{m^2}$ virrantiheydellä kennojännite alussa on n. 0,35 V ja lopussa 0,20 V (Liite 7). $200 \frac{A}{m^2}$ virrantiheyden saavuttamiseksi vaadittiin n. 0,6 V jännite, joka loppua kohden laski n. 0,4 V:iin.

Kuparinitraattielektrolyysille sähkönkulutukseksi 100 ja $200 \frac{A}{m^2}$ virrantiheyksillä ja keskimääräisillä kennojännitteillä sekä hyvällä 90 % virtahyötysuhteella saadaan:

$$100 \frac{A}{m^2}; \quad w = \frac{2 * 96500 * 0,275}{0,9 * 63,55 * 3600} \left[\frac{kWh}{kg} \right] = 0,26 \frac{kWh}{kg}$$

$$200 \frac{A}{m^2}; \quad w = \frac{2 * 96500 * 0,50}{0,9 * 63,55 * 3600} \left[\frac{kWh}{kg} \right] = 0,47 \frac{kWh}{kg}$$

Kuparinitraattielektrolyysissä lämpötilan nostaminen 22 °C:sta 35 °C:een nostaa kustannuksia myös jonkin verran. Lisäksi tuoreen nitraattielektrolyytin valmistusprosessiin ja laitteistoon kuluu energiaa riippuen halutuista elektrolyytin kuparipitoisuuksista.

Eri metallien elektrolyysien sähkönkulutus vertailun vuoksi on esitetty taulukossa 10:

Taulukko 10. Metallielektrolyysien ominaisuuksia ja energian kulutus (Aromaa, 2007).

Metal	Electrolyte	Temperature, °C	Thermodyn. Voltage V	Cell voltage V	Current density A/m ²	Current efficiency %	Energy consumption kWh/kg
Electrorefining							
Ag	Nitrate	25	0	2.0–2.8	300–400	93–98	0.7
Cu	Sulfate	60	0	0.2–0.3	150–350	92–98	0.2–0.3
Ni	Sulfate/chloride	60	0	1.9	200	98	2.0
Pb	Fluosilicic	40	0	0.45	200	90–92	0.2
Electrowinning							
Cu	Sulfate	40	0.90	1.9–2.0	170	85–90	1.8–2.0
Co	Sulfate	60	1.52	3.5–4.0	160	80–90	3.7
Zn	Sulfate	35	2.0	3.6	400–1000	90–94	3.2

KOKEELLINEN OSA

Kokeellisen osan tavoitteena on tutkia kuparin valmistusta kuparinitraattielektrolyytissä ja selvittää mitkä parametrit vaikuttavat hyvään saostukseen ottaen huomioon myös elektrolyysin kannattavuustekijät. Elektrolyysi suoritettiin yksinkertaisessa 3 l kennossa käyttämällä pääasiassa yhtä katodia ja yhtä anodia elektrolyysiajan vaihdellessa 2 vrk – 6 vrk.

Kokeellisessa osassa pyritään saamaan vastaus johdannossa esitettyihin tutkimusongelman kysymyksiin. Pääpaino on kohdissa:

- 1) Onko kuparin raffinointi 5,5N-6N tasolle mahdollista nitraattikylvystä yksinkertaisella kennoratkaisulla?
- 2) Saadaanko prosessiparametrit (kuparipitoisuus, virrantiheys, lämpötila, pH ja tutkitut lisäaineet) optimoitua siten, että virtahyötysuhde ja kuparin valmistus on järkevää laatumäärittelykset huomioiden?

6 MATERIAALIT JA KOELAITTEISTO

Materiaaleina kokeissa käytettiin teollista Sigma-Aldrichin sekä VWR (Merck) :n kuparinitraattisuolaa ja JTBakerin typpihappoa sekä lisäaineina polyetyleeniglykolia ja polyvinyylialkoholia (Taulukko 11):

Taulukko 11. Koemateriaalit

Valmistaja	CAS no.	Assay	Prod. num.
Sigma-Aldrich Copper(II) Nitrate pentahemihydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ m.w. 232,59 g/mol	10031-43-3	>98 %	12837
VWR (Merck) Copper(II) nitrate trihydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, m.w. 241,60g/mol		extra pure >99 %	1.02752.1000
Typpihappo JtBaker 65 % 'Baker Analyzed'	7697-37-2		
Polyvinyylialkoholi BDH Chemicals Ltd. Poole England m.w. 14000			30573
Polyetyleeniglykoli BDH Laboratory Supplies Poole England m.w. 4000			295764W

Katodimateriaalina oli ruostumaton 0,8 mm paksu teräskatodi ja anodimateriaalina Bolidenin 4N sulfaattiraffinoinnissa valmistettu katodikupari (analyysi liitteessä 9).

Elektrolyysikennoina käytettiin 3 l:n inertteja soodaliasialtaita, joita oli yhteensä kaksi kappaletta (Kuvat 16).

Koelaitteisto

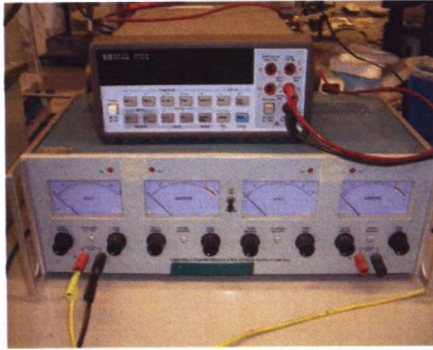
Koelaitteistona polarisaatiotesteissä käytettiin EG & G:n potentio-/galvanostaattia ja elektrolyysikokeissa Finn Metric Oy:n kaksoisvirtalähdettä ja Hewlett Packardin 34401 A virtamittaria (Kuvat 16) sekä Wavetekin yleismittaria. Katodinäytteitä kuvattiin ja tutkittiin Leican ja Olympuksen optisilla mikroskoopeilla. Elektrolyytin pH:ta mitattiin tasaisin väliajoin Mettler Toledon SevenEasy pH mittarilla ja sähkönjohtokykyä WTW Cond 315i laitteistolla (Taulukko 12):

Taulukko 12. Koelaitteet

Koelaitteet
Potentio/galvanostat model 273 EG&G Princeton Applied Research Parc II +M352 Softcorr II ohjelmisto
Virtalähde Labornetzgerät/Regulated Power Supply Lab 522 Finn Metric Oy
Virta/jännitemittari Multimeter Hewlett Packard 34401A
Wavetek yleismittari
Optinen mikroskooppi Leica MZ6
Optinen mikroskooppi Olympus PMG3 + Infinity analyze software
pH-mittari Mettler Toledo SevenEasy pH
Sähkönjohtokymittari WTW Cond 315i / Set

Työssä käytettiin 3 l kennotilavuutta ilman liuoskiertoa ja 5 cm:n elektrodietäisyyttä liuosvastuksen minimoimiseksi (Kuvat 17). Katodin pinta-ala oli $30,4 \text{ cm}^2$ (62 mm x 49 mm) ja anodin pinta-ala vaihteli aluksi käytetyistä suuremmista 100 mm x 140 mm levyistä lopussa käytettyihin pienempiin 50 mm x 60 mm sekä 61 mm x 141 mm levyihin.

Viimeisessä kokeessa käytettiin kahta katodia sekä suodatinkangasta ja tukirakennelmaa anodin ympärillä. Katodin akryylipohjan- ja teflon kuoren välissä käytettiin etyleenipropyleenikumia tiivisteinä. Teflon ruuvit kiinnittivät levyt toisiinsa (Kuvat 17).

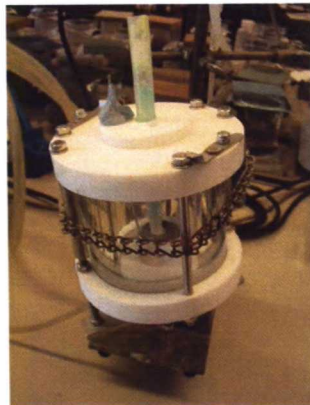


Kuvat 16. Kaksoisvirtalähde ja virtamittari ylhäällä vas. sekä oik. lämpöhaude, jonka sisällä yksi 3 l elektrolyysilasiallas.



Kuvat 17. Yllä katodi (näkyvä ala 62 mm x 49 mm) ja teflon suojakehikko. Oik. elektrolyysialtaan kansi ja teräskatodien (2 kpl) suojat ja sähkökiinnitykset. Katodien välissä viimeisessä kokeessa käytössä ollut suodatinkangas anodille ja sen kehikko.

Polarisaatiotesteissä käytettiin pientä 125 ml Avesta -kennoa ja kolmen elektrodin systeemiä. Referenssinä käytettiin hopea-hopeakloridi elektrodia ($\text{Ag}/\text{AgCl} + 0,222\text{V}$ vs. SHE) ja sille valmistettiin useita suolasiltaputkia (Kuvat 18).



Kuvat 18. Avesta -kenno polarisaatiotesteille. Vasemmalla kannessa on kiinni referenssielektrodin suolasilta ja platinavastaelektrodi. Työelektrodi sijaitsee pohjassa. Oikealla on kenno ilman kantta.

Elektrolyysikennon kannessa on reikiä kiinnityksille, typpihapon syöttämiseksi sekä pH:n ja lämpötilan mittaamista varten (Kuvat 17). Kansi eristi myös lämmön- ja

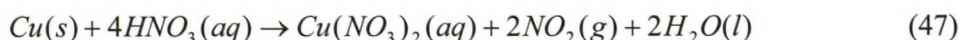
vedenhaihtumista kokeissa, joissa lämpötila oli 35 °C . Suodatinkankaan testaamisen tarkoituksena on estää hopeapitoisen liejun kulkeutuminen katodipinnalle. Suodatinkangas on samaa materiaalia mitä käytetään nikkeli- ja hopeaelektrolyyseissä.

6.1 Kuparinitraattielektrolyytin valmistus ja typen oksidit.

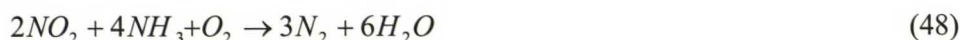
Elektrolyyttiliuos valmistettiin punnitsemalla haluttu määrä kuparinitraattisuolaa dekantterilasiin ja liuottamalla se kertaalleen tislattulla vedellä 3 l:ksi elektrolyyttiliuosta erlenmeyerpulloon. Liuokseen lisättiin 3-5 ml 65 % typpihappoa pH: n säätämiseksi halutulle alueelle n. 1,4 - 1,7. Huolellisen sekoituksen ja pH:n mittaamisen jälkeen elektrolyyttiliuos kaadettiin elektrolyysikennoon.

Elektrolyysissä ajan myötä muodostuvan, nitraattireaktioita katalysoivan nitriittihapon HNO_2 muodostumisen ehkäisemiseksi on ehdotettu liuoksen uusimista kiehauttamalla (Brüning et al, 1985) ja tuoreen liuoksen jatkuvaa syöttöä kiertolinjastoon (Ogata et al, 1989).

Toinen vaihtoehto elektrolyytin valmistukselle on liuottaa metallista kuparia väkevällä typpihapolla (47):



Metallin liuottamisesta syntyneet typen oksidit ovat kuitenkin myrkyllisiä, joten niiden käsittelyyn tulee kiinnittää ympäristösyistä huomiota. Typen oksideja voidaan käsitellä esim. pelkistämällä tai adsorptiomenetelmillä. Selektiivisessä SCR⁸ pelkistyksessä typen oksidit pelkistetään ammoniakilla, hiilivedyillä tai hiilimonoksidilla typeksi ja vedeksi. Reaktio ammoniakkipelkistyksessä esim. (Heikkilä et al, 1991) (48):



Katalyyttisessä pelkistyksessä katalyyttinä käytetään yleensä jalometalleja, kuten juomaveden puhdistuksessa. Menetelmä on suhteellisen tehokas, ja sillä päästään 80 - 90 % erotustehokkuuteen. Sivutuotteena kehittyy huomattavasti myös lämpöä, mikä on otettava huomioon suuremman mittakaavan laitteistossa (Heikkilä et al, 1991). Adsorptiomenetelmissä typen oksidit liuotetaan esim. otsonin tai vetyperoksidin avulla veteen ja tuotteena saadaan laimeaa 10 - 30 % typpihappoa, mitä voidaan edelleen kierrättää kuparinitraattielektrolyysin pH:n ja ionitasapainon säätöön. Adsorptio aktiivihiiileen sopii myös savukaasun lämpötilan ollessa alhainen (Heikkilä et al, 1991). Ilmatieteenlaitoksen ja EU:n direktiivin (direktiivi 1999/30/EY) mukaan

NO_2 :lle raja-arvo $200 \frac{\mu g}{m^3}$ saa ylittyä max. 18 kertaa kalenterivuodessa, kun

keskiarvonlaskenta-aika on 1h. Jos keskiarvoaika on kalenterivuosi, raja-arvona on

$40 \frac{\mu g}{m^3}$ NO_2 (Ilmatieteenlaitos, 2001).

⁸ SCR selective catalytic reduction

7 TUTKIMUSMENETELMÄT

Tutkimusmenetelminä diplomityössä käytettiin polarisaatioajoja optimaalisen virrantiheyden määrittämiseen ja lisäaineiden tutkimiseen, elektrolyysitestejä erittäin puhtaan katodikuparin valmistukseen, valomikroskopiaa läpileikkauksien ja pinnan muodon tarkasteluun sekä optista emissiospektrometriaa ja massaspektrometriaa katodien epäpuhtausanalyyseissä. Lisäksi mitattiin eräiden liuoksien redox – potentiaali ja tutkittiin liuoksen sähkönjohtavuutta. Liuosalkuaineanalyysit elektrolyytistä ennen ja jälkeen eräiden testiajojen tehtiin Espoossa Labtium Oy:ssa (ent. GTK) ja tulokset löytyvät liitteestä 6. Elektrolyyttiliuos puhdistettiin suodattamalla se hitaasti 15 cm suppilon ja Macherey-Nagelin MN 640 d filterin läpi ja käytettiin uudelleen. Mm. aktiivihiihliuodatus, anionin vaihtomenetelmää ja sementaatiota on selvitetty tarkemmin Saarnivuon talteenottoelektrolyysiä koskevassa diplomityössä (Saarnivuo, 2006)

Katodien epäpuhtauspitoisuudet tutkittiin Porissa Outotec Research Oy:n optisella emissiospektrometrillä ja massaspektrometrillä.

7.1 Polarisaatiotestit

Polarisaatioajot suoritettiin Avesta –kennolla valmistamalla 40 g/l, 100 g/l ja 150 g/l Cu liuoksia sekä 10 mg/l PEG + 100 mg/l PVA lisäaineliuoksia 40 g/l Cu – pitoisuudella pH:n ollessa n. 2,0 ja lämpötila 22 °C. Myös 45 °C lämpötilan vaikutusta polarisaatiokäyrään testattiin kuparipitoisuudella 40 g/l itse 3 l kennossa. Testeissä mitattiin katodista polarisaatiota lähtien + 50 mV yli korroosiotasapainopotentiaalin (n. + 0,20 V) ja polarisoiden aina n. -1,5 V asti. Testit kestivät vajaan tunnin 60 mV/min pyyhkäisynopeudella (steptime 5 s, scan increase 5,0 mV). Potentiostaatti rekisteröi muutokset. Jokaista polarisaatiotestiä ajettiin toistokokeena kolme kappaletta luotettavuuden parantamiseksi ja kuvaajiin on laskettu keskiarvot näistä kolmesta kokeesta. Työelektrodina ollut ruostumaton teräs 316L katodi puhdistettiin ja hiottiin 1200 meshiin paperilla jokaisen testin jälkeen sekä huuhdeltiin tislatusvedellä ja alkoholilla.

Polarisaatioajojen tarkoituksena on vertailla eri pitoisuuksien ja lämpötilojen keskinäisiä vaikutuksia ja antaa viitteitä kannattavalle virrantiheydelle itse saostuskokeissa.

7.2 Elektrolyysitestit

Elektrolyysiajot (18 kpl) suoritettiin 48 h – 144 h mittaisina kokeina. Kokeissa haettiin toistettavuutta ja aluksi tehtiin alustava parametrijosuunnitelma. Parametrimuuttujiksi valittiin elektrolyytin kuparipitoisuus 40 g/l, 100 g/l, 150 g/l, virrantiheys 100 ja 200 $\frac{A}{m^2}$, lämpötila T = 22 °C ja T = 35 °C. Lisäksi mitattiin ja

tarkkailtiin aktiivisesti pH:ta, kennojännitettä, anodin pinnalla tapahtuvaa liejun muodostusta ja saostuman laatua katodilla elektrolyysin edetessä. Anodin koolla havaittiin myös olevan vaikutusta tulokseen. Vasteena arvioitiin katodin ulkonäköä ja kovuutta, epäpuhtauspitoisuutta ja tutkittiin poikkileikkaushietä kahdesta näytteestä. Virtahyötysuhteeseen kiinnitettiin huomiota.

3 l kennossa ei käytetty erikseen pakotettua virtausta tai liuoskiertoa ja etäisyys anodin ja katodin välillä pidettiin aina samana 5 cm. Suurimmassa osassa kokeita käytettiin yhtä katodia ja yhtä anodia ilman suodatinkangasta. Viimeisiin kokeisiin otettiin käyttöön kahden katodin kenno ja anodin ympärille suodatinkangas.

Elektrolyytin valmistuksen (kappale 6.1) tai suodatuksen jälkeen liuoksen pH varmistettiin mittarilla, joka oli kalibroitu happamalle alueelle Mettler Toledo pH-mittarin mukana tulleilla kalibroitiliuoksilla. Samansuuruisen typpihappolisäyksen jälkeen eri kalibroitikerroilla pH-mittari näytti n. $\pm 0,2$ tarkkuudella elektrolyytin pH:n arvon. pH mitattiin katodin sivusta n. 4 cm syvyydestä, ja ajoittain sitä vertailtiin anodin takana olevaan mittauspisteeseen. pH:lle saatiin elektrolyysin aikana hyvinkin erilaisia tuloksia riippuen tarkasteltavasta kohdasta ja pH:n nousunopeus vaihteli paljon. Vaikka mittari kalibroitiin aina ennen mittausta, tarkkuus saattaa liuoksen heterogeenisyydestä johtuen olla melko epätarkka. pH:n mittaukselle tulisi kehittää tarkempi menetelmä.

Elektrolyyttiliuos kaadettiin kennoon, minkä jälkeen teräskatodin pinta aktivoitiin 1200 mesh hiomapaperilla sekä huuhdeltiin tislattulla vedellä (analyysi liitteessä 6) ja alkoholilla aina ennen ajoa. Anodipalat hiottiin huolellisesti 1200 meshiin hiomapaperilla ja huuhdeltiin hyvin tislattulla vedellä ennen ja jälkeen elektrolyysin. Myös lasiallas pestiin ja huuhdeltiin käytön jälkeen ensin laimennetulla typpihappoliuoksella, minkä jälkeen huuhdeltiin useasti tislattulla vedellä.

Katodi ja anodi kiinnitettiin hauenleukakiinnityksellä virtapiiriin sarjaan virtamittarin kanssa, minkä jälkeen virtapiiriin kytkettiin välittömästi virta ellei elektrolyyttiä tarvinnut ensin lämmittää hauteessa. Virta säädettiin virtalähteestä suunnitelman mukaiselle virrantiheydelle välittömästi kokeen alussa, jonka jälkeen alkoi kokeen edistymisen tarkkailu (pH, kennojännite ja ulkonäkö tarkkailu). Kaikissa kokeissa käytettiin vakiovirrantiheyttä, jolloin virtalähde muutti jännitettä vastaavan virrantiheyden ylläpitämiseksi.

Mikäli saostuma oli tummaa ja huonoa koe keskeytettiin ennen suunniteltua lopetusta. Elektrolyysin aikana elektrolyytin kuparipitoisuus pysyi lähes vakiona nousten loppua kohden muutamalla grammalla litrassa, mikä saattoi johtua elektrolyytin haihtumisesta. Liuosanalyysit on esitetty liitteessä 6.

Kokeen jälkeen katodi vietiin välittömästi kuuman juoksevan veden alle ja irrotettiin samalla kehikostaan. Myös anodi huuhdeltiin tumman sinisestä pintaliejustaan. Noin 3-5 min kuuman hanavesihuuhtelun jälkeen katodi upotettiin tislattuun veteen dekantterilasiin ja käsiteltiin 3 min ultraäänipesurissa, kuivattiin, punnittiin ja kuvattiin sekä pakattiin pieneen muoviasiaan ja minigrip -pussiin odottamaan alkuaineanalyysejä.

7.3 Optinen emissiospektrometri ja massaspektrometri

Katodinäytteet onnistuneista kokeista ulkonäön mukaan analysoitiin optisella emissiospektrometrillä ja massaspektrometrillä. Katodinäytteet sulatettiin yhteen näytteen homogenisoimiseksi. Sulatus tehtiin grafiittiupokkaissa ja valettiin grafiittisiin valukokilleihin.

S-OES on kipinäherätteinen optinen emissiospektrometri, jossa mittaus tapahtuu asettamalla johtava metallinäyte kahden elektrodin väliin. Ylempi elektrodi on näytteessä kiinni, mutta alemman elektrodin ja näytteen välissä on muutaman millin rako. Mittauksessa elektrodien väliin laitetaan kulkemaan virta, jolloin alemmasta elektrodista hyppää kipinä/valokaari näytteen pintaan ja irrottaa sekä virittää pienen määrän näytettä. Virityksen purkautuessa emittoituu kullekin näytteen alkuaineelle ominaisella aallonpituudella säteilyä. Emission aallonpituus on verrannollinen ko. alkuaineeseen ja intensiteetti ko. alkuaineen pitoisuuteen (Santala, 2005).

Massaspektrometriassa näyte irrotetaan kipinällä näytteen pinnasta ja irronnut hieno kuparipulveri kulkeutuu kantokaasun argonin mukana plasmaan. Plasmassa (normaali ilmanpaine) näyte ionisoituu ja ajautuu pienen reiän kautta laitteen massaspektrometriosaan (korkea vakuumi). Massaspektrometrissa ionit erotellaan massa-varaussuhteen mukaisesti, minkä jälkeen ne havaitaan.

Kumpikin edellä esitetyistä menetelmistä on ns. verrannollisia. Niissä käytetään näytteen kaltaisia standardeja, joissa on tunnetut pitoisuudet kutakin mitattavaa alkuainetta. Menetelmien tarkkuudet on esitetty taulukossa 10 (Taulukko 13) (Santala, 2005).

Taulukko 13. Epäpuhtauksien määrittämenetelmien tarkkuudet (keskihajonta)

Alkuaine	Tarkkuus	Menetelmä
Cu	40	Laskennallinen
Ag	0,59	1)
Al	0,08	1)
As	0,032	2)
Bi	0,005	2)
Cd	0,003	2)
Co	0,006	2)
Cr	0,05	1)
Fe	0,21	1)
Hg	0,5	1)
Mn	0,11	1)
Ni	0,21	1)
P	0,3	1)
Pb	0,022	2)
S	0,36	1)
Sb	0,008	2)
Se	0,1	2)
Si	0,2	1)
Sn	0,009	2)
Te	0,013	2)
Zn	0,14	2)

1) Kipinä-OES

2) Kipinä-ICP-MS

Erittäin puhtaiden näytteiden tutkimiseen on ehdotettu GDMS⁹ -menetelmää, joka perustuu ICP¹⁰ ionisointiin ja on luokkaa tarkempi. Menetelmä on tehokkaampi, koska häiriötekijät on poistettu erillisillä atomisointi ja ionisointi prosessilla. Menetelmän kustannustekijät tekevät siitä harvinaisemman kuin perinteisen massaspektrometrian (Ojebuoboh et al, 2004).

7.4 Redox potentiaalin ja sähkönjohtokyvyn mittaus näyteliuoksesta

Redox -potentiaali ja liuoksen sähkönjohtokyky mitattiin n. 25 ml näyteliuoksesta. Mittaamiseen käytettiin hopea/hopeakloridi (+0,222 V vs. SHE) referenssielektrodia ja platinaelektrodia. Ag/AgCl elektrodin kunto tarkastettiin vertaamalla sitä kahden muun vastaavan elektrodin kanssa. Erot olivat alle 10 mV.

⁹ GDMS glow discharge mass spectrometry

¹⁰ ICP inductively coupled plasma

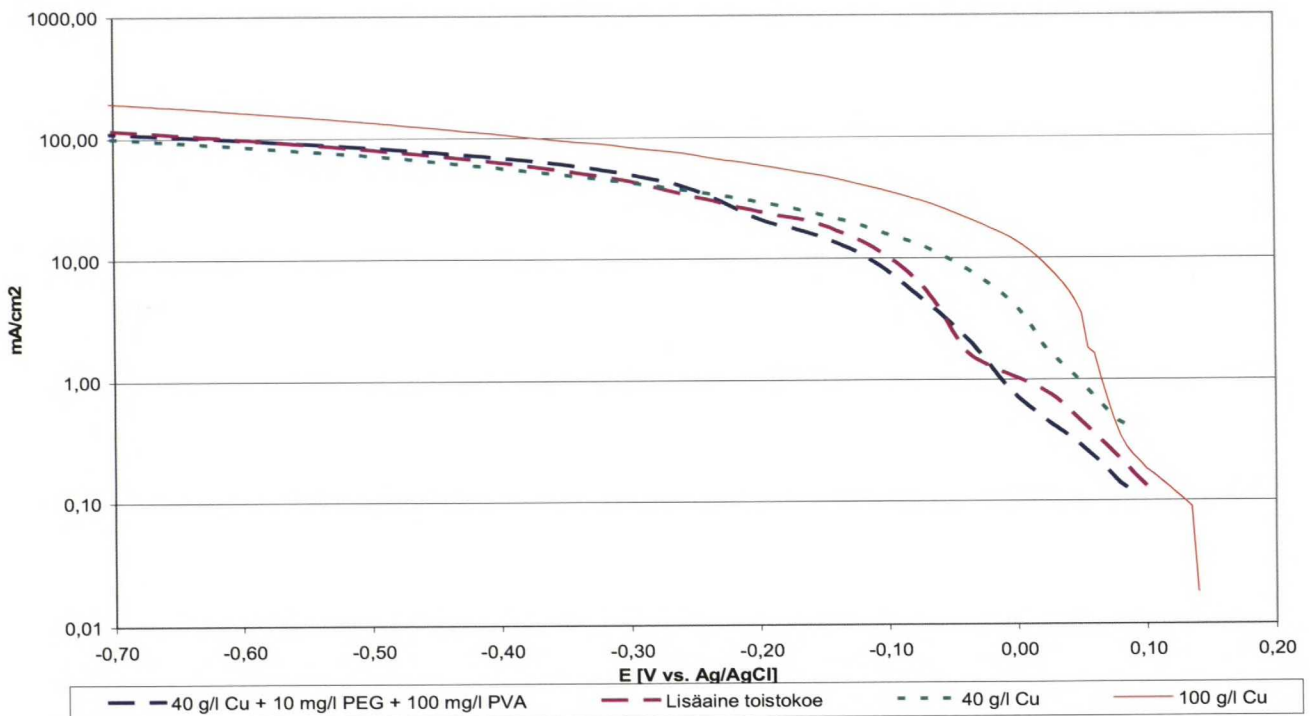
8 KOETULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Koetuloksissa käsitellään ensin polarisaatiokokeiden tulokset, joiden perusteella suunniteltiin kuparin saostuskoesarja kuparinitraattielektrolyytissä. Tämän jälkeen esitetään koesarja ryhmiteltynä tulosten laadun mukaan (ulkonäkö ja virtahyötysuhde). 1. ryhmässä on kuparin väriset laadukkaat saostumat 40 g/l Cu -pitoisuuksilla ja 2. ryhmässä tummat kuparioksiduulisaostumat ja huonommat virtahyötysuhteet 100 g/l ja 150 g/l Cu -pitoisuuksilla (Liitteet 7 ja 10). Lopuksi käydään läpi näytteiden poikkileikkauskuvat ja tilastollinen tarkastelu koesarjasta.

8.1 Polarisaatiotestit

Polarisaatioajojen perusteella (kuvat 19 ja 20) valittiin sopivat virrantiheydet itse saostuskokeille. Kuvaajista päätellen selkeää rajavirrantiheyttä ei ole eikä sitä saada kunnolla esille millään parametreilla. Saostus on aineensiirron ja varauksensiirron rajoittamaa jo melko alhaisilla virrantiheyksillä (Kuva 19).

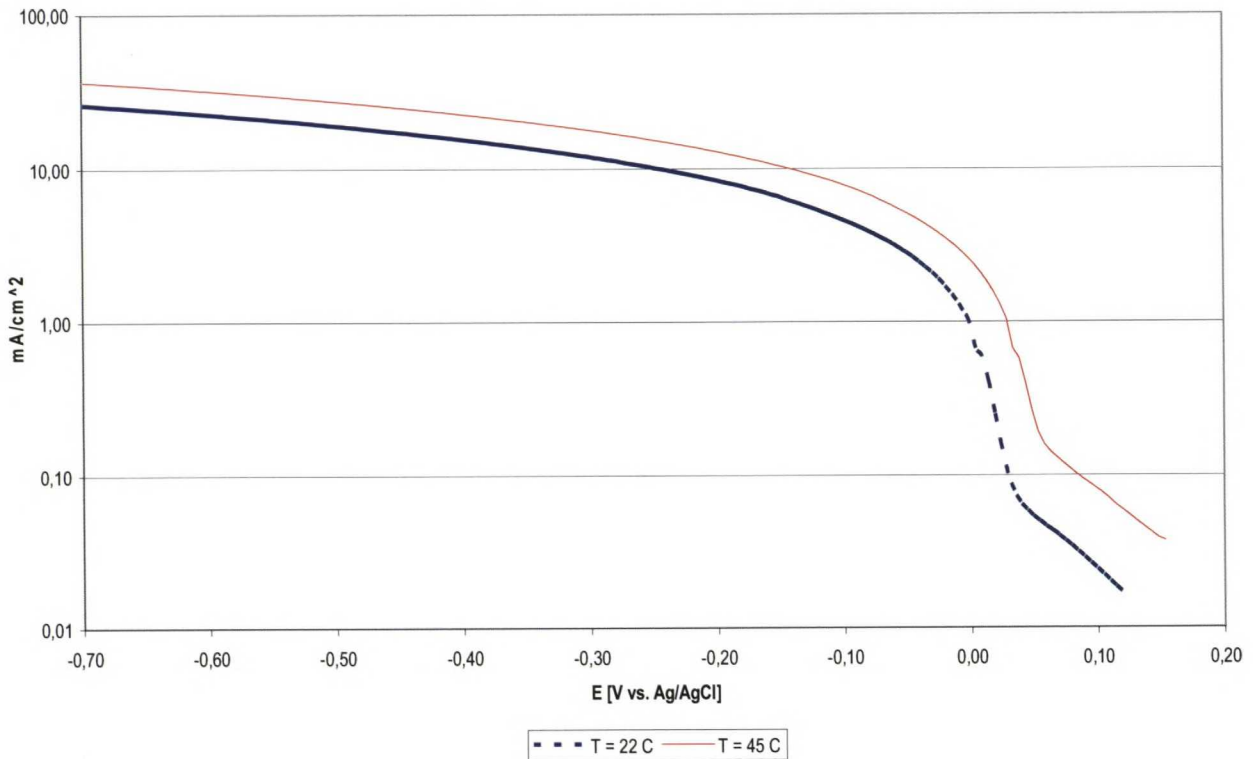
Polarisaatiotesti yhteenveto: T = 22C, 40 g/l Cu , 100 g/l Cu , 40 g/l Cu + 10 mg/l PEG + 100 mg/l PVA



Kuva 19. Polarisaatiotestien tulokset T = 22 °C eri kuparipitoisuuksilla 125 ml Avesta -kennossa. Vaaka-akselilla E [V] vs. Ag/AgCl + 0,222 V vs. SHE. Pystyakselilla $j = \text{mA}/\text{cm}^2$.

Virrantiheydeksi valittiin saostuksen kannalta turvallisemmalta alueelta $j = 100 \frac{A}{m^2}$ sekä tuottavuuden kannalta hiukan parempi vaihtoehto $j = 200 \frac{A}{m^2}$ ts. 10 ja $20 \frac{mA}{cm^2}$. Tulosten perusteella ja tehokkuussyistä päätettiin testata saostuman laatua myös korkeammissa pitoisuuksissa (100 – 150 g/l Cu) ja lämpötilassa $T = 35\text{ °C}$.

Polarisaatiotesti Cu 40g/l, $T = 22\text{ °C}$ ja $T = 45\text{ °C}$



Kuva 20. Polarisaatiotesti 3 l elektrolyysialtaassa lämpötilan vaikutuksen havainnollistamiseksi. Vaaka-akselilla E [V] vs. Ag/AgCl + 0,222 V vs. SHE. Pystyakselilla $j = \text{mA/cm}^2$.

Polarisaatiomittausten perusteella korkeammalla Cu – pitoisuudella ja korkeammalla lämpötilalla on polarisaatiota laskeva vaikutus, jolloin saostus on mahdollista samoilla virrantiheyksillä edullisemmin. Myös hiukan suuremmat virrantiheydet ovat mahdollisia. Lisäksi kirjallisuuden perusteella oli perusteltua testata elektrolyysiä korkeammilla pitoisuuksilla vakaamman prosessin takia (Brüning et al, 1985).

Kirjallisuudessa lämpötilan nostosta korkeammaksi ei ole todettua hyötyä laadun suhteen vaan päinvastoin (Kim et al, 2003) ja (Mockrin et al, 1977), ja hyviä tuloksia on saavutettu myös alhaisemmilla 0,6 M - 0,75 M Cu (n. 35 - 45 g/l Cu) pitoisuuksilla (Kim et al, 2003) ja osin jopa 0,3 M (20 g/l Cu) – pitoisuuksilla (Brüning et al, 1985).

Polarisaatiokäyrät vastasivat osin Filimonovin testien polarisaatiokäyriä, joissa kuparin ja nitraattien pelkistys ja mahdollinen hapetus tapahtuvat päällekkäin (Filimonov et al, 2004) ja ovat sekä aineen- että varauksensiirron rajoittamia.

8.2 Elektrolyysitestit

Elektrolyysiajot (18 kpl) suoritettiin 48 h – 144 h mittaisina kokeina.

Parametrimuuttujiksi oli valittu polarisaatiotestien ja kirjallisuuden perusteella

kuparipitoisuudet 40 g/l, 100 g/l, 150 g/l, virrantiheydet 100 ja 200 $\frac{A}{m^2}$, lämpötilat T

= 22 °C ja T = 35 °C. Lisäksi mitattiin ja tarkkailtiin aktiivisesti pH:ta,

kennojännitettä, anodin pinnalla tapahtuvaa liejun muodostusta ja saostuman laatua katodilla elektrolyysin edetessä. Anodin koolla havaittiin myös olevan vaikutusta saostuman laatuun.

Vasteena analysoitiin katodin ulkonäköä ja kovuutta, epäpuhtauspitoisuutta sekä tutkittiin poikkileikkaushietä kahdesta erilaisesta näytteestä (koe 8 ja koe 11). Myös virtahyötysuhteeseen kiinnitettiin huomiota kannattavuuden suhteen.

Taulukossa 14 on tiivistettynä kokeiden parametrit ryhmittäin.

Liitteestä 7 löytyy tarkemmat tiedot.

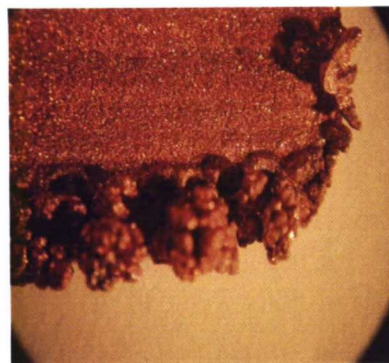
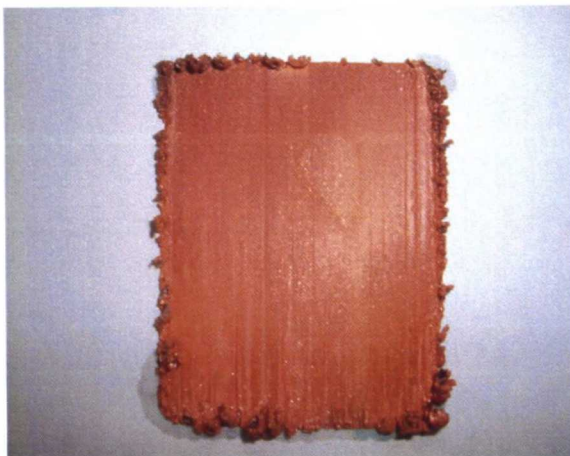
Taulukko 14. Kokeet ryhmittäin, ryhmä 1 40 g/l Cu ja ryhmä 2 100 g/l ja 150 g/l Cu.

Koe nro.	Cu [g/l]	j [A/m ²]	T[C]	E [V]	E [V]	pH	pH	t [h]	CE%
Ryhmä 1				alku	loppu	alku	loppu		
1	40	100	22	0,33	0,30	1,7	2,1	46	93
5	40	100	22	0,35	0,21	1,7	2,2	96	86
16	40	100	22	0,42	0,37	1,6	2,8	45	--
6	40	100	35	0,29	0,20	1,4	2,1	119	78
7	40	100	35	0,34	0,20	1,5	1,9	144	97
17	40	50	35	0,19	0,15	1,2	2,1	120	--
18	40	100	35	0,39	0,19	1,8	2,4	97	60
8	40	200	22	0,60	0,38	1,3	1,9	70	90
9	40	200	22	0,57	0,42	1,4	2,4	46	56
9.1	40	200	22	0,66	0,29	1,3	2,1	120	97
12	40+lisäaine	100	22	0,35	0,22	1,7	2,7	90	63
14	40+lisäaine	100	22	0,36	0,20	1,2	2,9	115	51
Ryhmä 2									
2	150	100	35	0,22	0,12	1,2	2,0	96	--
3	150	100	35	0,21	0,17	1,3	1,8	46	96
4	150	100	22	0,23	0,21	1,3	1,9	48	--
10	150	200	22	0,44	0,24	0,7	1,7	51	51
11	100	100	22	0,23	0,15	1,2	2,3	93	64
13	100	300	22	0,60	0,27	1,4	2,2	68	35
15	100	200	22	0,41	0,19	0,8	2,7	114	25

8.2.1 Ryhmä 1: 40 g/l Cu

Koe 1. 46 h koe

Ensimmäisissä kokeissa oli tarkoitus löytää parametrit hyvälle saostumalle. Kriteeriksi asetettiin kuparin väri ja kova pinta. Anodina käytettiin Bolidenin 4N 100 mm x 140 mm kappaleeksi leikattua kuparilevyä (paksuus n. 7 mm, analyysi liitteessä 9). pH:n asettamiseksi 1,7:aan elektrolyyttiin lisättiin 3 ml 65 % typpihappoa. Kokeen 1 parametrivalinnan tuloksena oli heti kova ja kuparin värinen pinta ja virtahyötysuhteeksi saatiin $15,35 \text{ g}/16,59 \text{ g} = 92,5 \%$, joten koe toistettiin kokeissa 5-7 ja 16. Kokeissa 6 ja 7 käytettiin korkeampaa lämpötilaa $T = 35^\circ\text{C}$.



Kuvat 21. Koe 1:n pienikiteinen saostuma. Oikealla katodin ja anodin keskinäisistä suhteista johtuvaa voimakkaampaa reunakasvua. Katodin koko 49 mm x 62 mm.

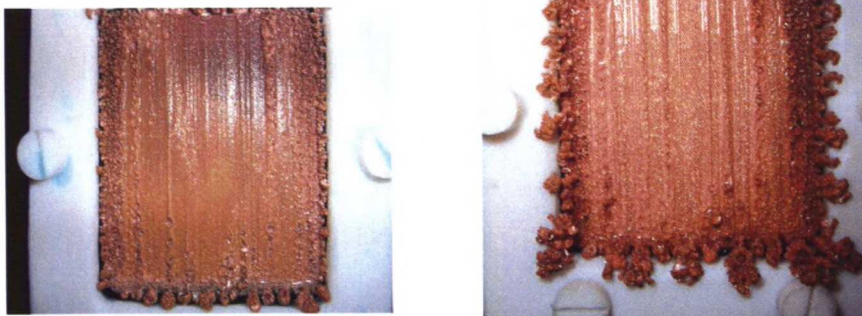
Koe 5. 96 h

Kokeessa 5 toistettiin ensimmäisen kokeen parametrit, mutta 46 h:n laadukkaan saostuman kohdalla päätettiin koetta jatkaa 96 h asti (Kuvat 22). 96 h kohdalla kuparia oli saostunut n. 30 g ja virtahyötysuhteen ollessa $29,75 \text{ g}/34,60 \text{ g} = 86 \%$. Kennojännite laski alun $+0,347 \text{ V}$:sta lopussa $+0,210 \text{ V}$:iin. Tämä johtui todennäköisesti kuparin kasvun edistymisestä verrattuna pelkkään teräskatodiin ja etäisyyden pienenemisestä.

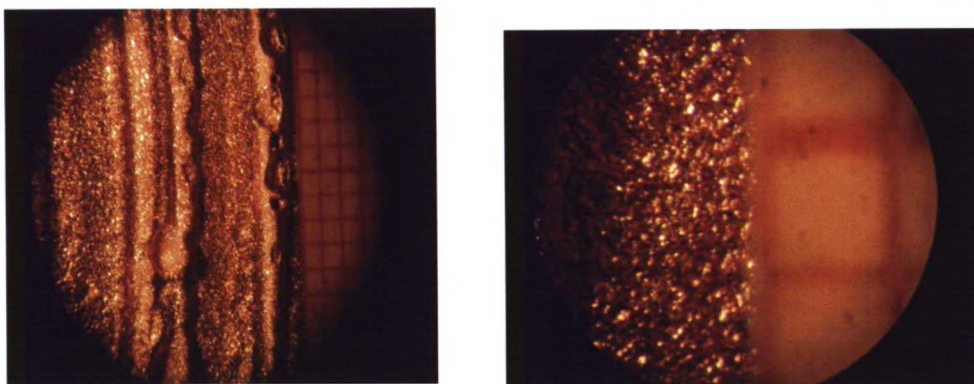
Typpihappoa piti lisätä 48 h kohdalla 2,5 ml pH:n nousun vuoksi. pH oli noussut lievästi alun n. 1,7:sta 2,0:aan. pH:n yleisestä noususta katodin lähellä voi päätellä, että NO_3^- pelkistymistä ja NO_2^- ja HNO_2 muodostumista katodilla on tapahtunut kuparin katalysoimana ja se on vaikuttanut virtahyötysuhteeseen. Kauempana anodin takana pH pysyi alhaisempana (0,3 - 0,5), nousten ajan myötä hitaan liuoskonvektion takia.

Reunadendriitin ja juovien muodostuminen voi johtua paikallisista virtauksista katodin edessä (suunta alhaalta ylös) ja anodilevyn huomattavasti isommasta koosta,

joka aiheuttaa reunoille virrantiheyden epätasaista jakautumista. Keskellä katodia saostuma oli pienikiteistä ja kovaa (Kuvat 23).



Kuvat 22. Kokeen 5 katodi 46h (vas.) ja oikealla 96h jälkeen.



Kuvat 23. Mikroskooppikuvat kokeen 5 pinnalta, vas. virtausjuovien kohdalta ja oik. tasainen kohta. 1 ruutu = 1 mm.

Kokeen 5 katodi tutkittiin massaspektrometrialla. Perustuen mittaustuloksiin vasteena oli 99,998 % laskennallinen puhtaus kuparille (Liite 8). Hopeaa oli 5,4 ppm, arseenia 2 ppm, nikkeliä 1,3 ppm, rautaa 0,7 ppm, rikkiä 1,7 ppm ja fosforia 5 ppm (Liite 9). Hopea on ilmeisesti keraasaostunut katodille ja anodiliejua päässyt kokeen aikana katodin epätasaiselle pinnalle sekä reunalle. Rikin korkeahko määrä jäi epäselväksi. Todennäköisimmin se selittyy anodilta syntyneen liejun kulkeutumisena katodin läheisyyteen ja pinnan epätasaisuudella sekä pitkällä saostusajalla ilman liuospuhdistusta tai anodiliejun talteenottoa. Anodilla rikkipitoisuus oli 3,8 ppm. Nikkeli ja rauta saattavat olla peräisin kuparinitraattisuolasta tai teräskatodilta liuenneena kokeen alussa. Nikkeliä liukenee tasaisesti myös anodilta eikä se välttämättä poistu suodatuksessa. Fosforia ei pitäisi suuressa määrin liueta mistään ja sen määrä saattaa johtua taustaepäpuhtauksista analyysia tehdessä, sillä muissa kokeissa sen määrä on 0,4-1 ppm luokkaa.

Koe 16. 45 h

Kokeessa 16 sarjan loppupuolella testattiin saostusta samoilla parametreilla, mutta pienemmällä 50 mm x 60 mm anodilla. Anodi keskitettiin mahdollisimman tarkasti katodin kanssa vastakkain. 45 h aikana pH kuitenkin nousi huomattavan nopeasti kuparioksiduulin syntymisen rajoille 2,4 - 2,8:aan. Vasteena oli hauras ja tumma katodi (Kuva 24). Oletettavasti katodilla on tapahtunut valikoiva nitraattien pelkistys ja paikallisesti, aivan katodin pinnalla, pH on ollut jopa suurempi kuin mitattu arvo hitaan luonnollisen konvektion takia. Tällöin olosuhteet eivät ole edullisia kirkkaan kuparin saostumiselle ja nitraattien pelkistys voi jatkua elektrolyytin ja katodin pinnan välissä olevien kupari (I) ionien katalysoimana, kuten Filimonov et al. toteavat. Kennojännite oli myös suurempi pienen anodin kanssa ja edesauttoi osaltaan nitraattien pelkistymistä katodilla. Tähän saattoi myös vaikuttaa epävarmuus anodin täysin tarkasta sijainnista katodiin nähden.



Kuva 24. Kokeen 16 pH: n noususta aiheutunut kuparioksiduulisaostuma.

Lisäksi anodin pienempi koko saattaa vaikuttaa heikentävästi koko prosessiin, sillä anodin pintakerroksessa saattaa tapahtua nitraattien kemiallista pelkistymistä. Anodin pienempi liukenemispinta-ala ja nitraattien reaktiot siinä saattavat hidastaa merkittävästi $Cu^0 \rightarrow Cu^{2+}$ liukenemisprosessia verrattuna suuremman pinta-alan anodiin.

pH:n nousu oletettavasti hidastaa nitraattien pelkistymistä, mutta edesauttaa tumman kuparioksiduulin syntymistä. pH:n pitää olla välillä 1,4 - 1,7, tiiviin kuparin saostumiselle. Liian alhaiset pH:n arvot oletettavasti kiihdyttävät nitraattireaktioita (yhtälöt (24)-(28)).

Taulukossa 15 on esitetty ryhmän 1 lämpötilassa 35 °C tehdyt kokeet.

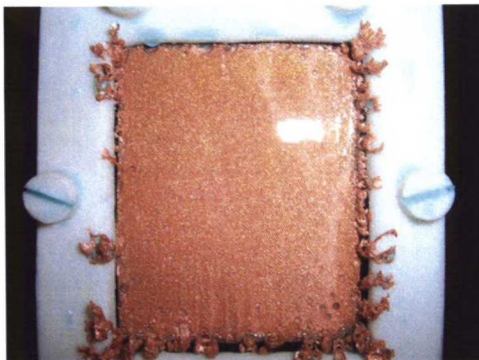
Taulukko 15. Kokeiden 6-7 ja 17-18 (T = 35 °C) parametrit.

Koe nro.	Cu [g/l]	j [A/m ²]	T [C]	E [V]	E [V]	pH	pH	t [h]	CE%
Ryhmä 1				alku	loppu	alku	loppu		
6	40	100	35	0,29	0,20	1,4	2,1	119	78
7	40	100	35	0,34	0,20	1,5	1,9	144	97
17	40	50	35	0,19	0,15	1,2	2,1	120	--
18	40	100	35	0,39	0,19	1,8	2,4	97	60

Koe 6. 119 h

Kokeeseen 6 muutettiin vain lämpötilaa suuremmaksi verrattuna kokeisiin 1 ja 5. Anodina oli sama levy. Kokeeseen 6 suodatettiin kokeen 5 liuos ja pH säädettiin 1,4 tasolle 65 % typpihapolla. pH pysyi kokeen edetessä alle 2,1, joten typpihappoa ei kokeen aikana lisätty kertaakaan.

Koetta jatkettiin 119 tuntiin. Kennojännite laski hieman lämpötilan lisäyksellä (0,29 V- 0,20 V). Lämpötilan nostaminen 22 °C:sta 35 °C:een vaikuttaisi parantavan liuoksen sähkönjohtavuutta ja siten madaltaa kennojännitettä. Vasteena oli pienikiteistä ja kovaa kuparia (Kuva 25) ja (Kuvat 26).

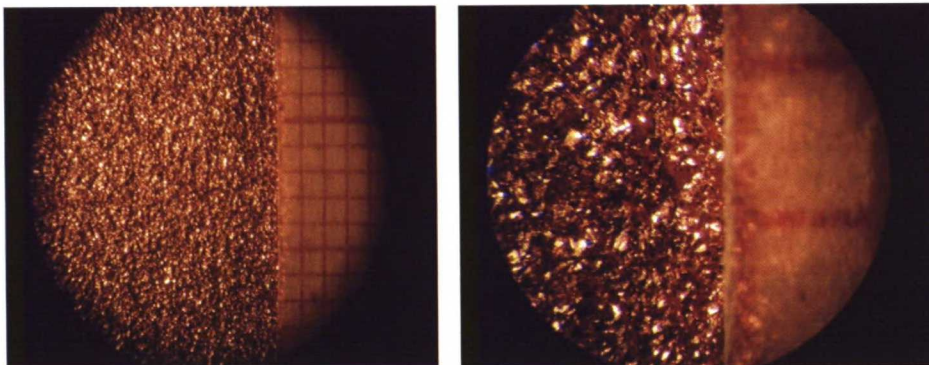


Kuva 25. Kokeen 6 kiinteä katodikupari kehyksessään.

Virtahyötysuhde oli 78 % (33,60 g/42,87 g). Matala hyötysuhde selittyy reunakasvun katkeilemisella suojia irrottaessa sekä nitraattien pelkistymisreaktioilla joko kemiallisesti tai sähkökemiallisesti katodin pinnalla Cu (I) ionien toimiessa katalyyttinä. pH:n paikallinen nousu 1,4 – 2,1 viittaa nitraattien reaktioihin katodin läheisyydessä.

Yleisesti pH on korkeampi katodin lähetyillä ja nousee lähestyttäessä elektrolyytin pintaa. Tämä saattaa selittyä sillä, että luonnollinen konvektio katodilla käy alhaalta ylös kuparin saostuessa katodin pinnalla ja tiheyden laskiessa. Syntyneet nitraatin

pelkistymistuotteet siirtyvät pinnalle ja reagoivat edelleen esim. hapen vaikutuksesta tai mahdollisesti kemiallisesti pinnalla kelluvan anodiliejun kanssa.



Kuvat 26. Kokeen 6 mikroskooppikuvat pinnasta, 1 ruutu = 1 mm.

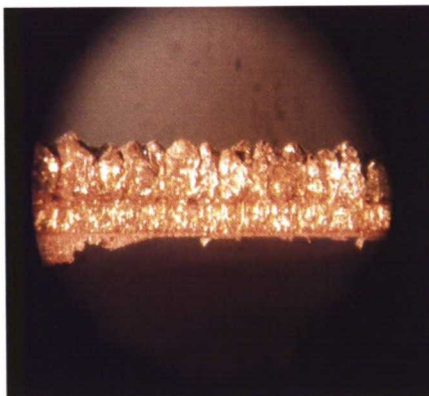
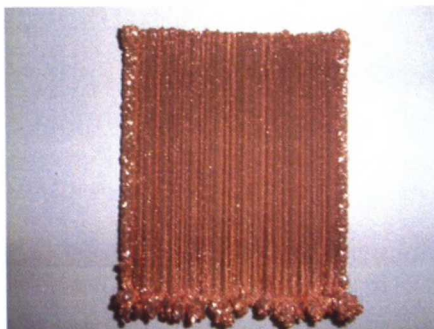
Koe 6 analysoitiin myös massaspektrometrilla. Vasteena oli puhtain kuparinäyte kaikista kokeista: 5N 99,99934 % Cu (Liite 8). Hopea oli edelleen määrältään suurin alkuaine 2,6 ppm pitoisuudella, jonka jälkeen rikki 1,4 ppm ja nikkeli 0,8 ppm sekä rauta 0,4 ppm (Liite 9). Tasaisempi ja pienikiteisempi pinta verrattuna kokeeseen 5 vaikutti positiivisesti laatuun. Elektrolyyttiliuosta ja anodiliejua ei mahdollisesti päässyt saostuksen edetessä katodille yhtä paljon tasaisemman pinnan seurauksena. Arseenipitoisuus laski 0,1 ppm tasolle 2 ppm:stä kokeeseen 5 verrattuna. Fosforipitoisuus oli myös järkevämmällä tasolla 0,5 ppm ja juuri ja juuri mitattavissa (Liite 9).

Hopeaa kokeessa 6 oli 2,6 ppm pitoisuudella 33,60 g näytteessä $8,736 \times 10^{-5} \text{ g} = 87 \text{ } \mu\text{g}$. Liuosanalyysin mukaan hopeaa oli kokeen 6 jälkeen 3 l elektrolyytissä jäljellä 42 $\mu\text{g/l}$ (Liite 6, koe 6 jälkeen). Sakassa hopeaa oli n. 1,5 %. Sakan tarkkaa massaa ei kuitenkaan tiedetä, joten jakautumista ei pystytty täysin selvittämään. Sakan määrä vaihteli myös kokeesta toiseen. Kokeessa 1 ennen koetta hopeaa oli liuoksessa 163 $\mu\text{g/l}$ (yht. 489 μg) ja jälkeen 15 $\mu\text{g/l}$. Tästä voidaan todeta, että hopea siirtyy lähes kokonaan anodiliejuun tai katodille ja pieni tietty osa jää aina saostumatta liuokseen (liite 6, hopeapitoisuudet).

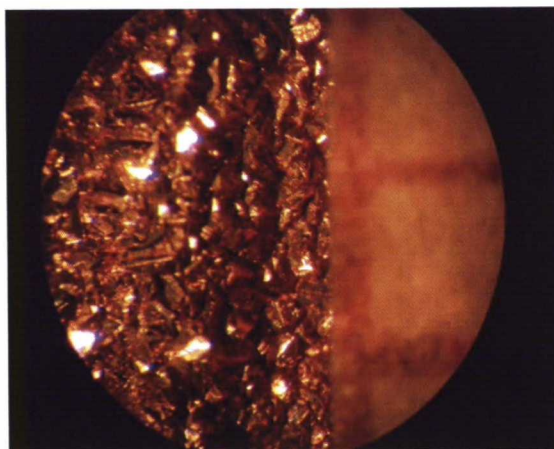
Koe 7. 144 h

Koe 7 oli toistokoe kokeesta 6. Aikaa lisättiin 144 tuntiin eli kuuteen vuorokauteen. Kokeessa 7 käytettiin uutta liuosta. Tulokset puhtaudessa olivat lähes identtisiä. Kokeessa 7 oli hieman enemmän virtauksesta aiheutuneita juovia, mutta puhtaus pysyi edelleen hyvänä (Kuvat 27) ja (Kuva 28).

pH:n nousu oli kuitenkin jostain syystä hiukan hitaampaa (1,5 – 1,9), mikä on toistettavuuden kannalta epäilyttävää. Tämä saattaa selittyä uudella liuoksella, jossa ei ole valmiina teorian mukaan nitraattireaktioita katalysoivaa HNO_2 happoa. 6 vuorokauden aikana tarvinnut tehdä happolisäyksiä. pH:n tasaisuudesta ja pitkästä saostumisajasta päätellen nitraattien reaktiot katodilla ovat olleet vahvasti inhiboituja tai niitä ei ole käytännössä tapahtunut lainkaan. Myös lopussa irtoavaa reunakasvua ei esiintynyt juuri lainkaan. Tästä johtuen virtahyötysuhteeksi katodilla saatiin erittäin hyvä n. 97 % (50,79 g/51,97 g).



Kuvat 27. Kokeen 7 katodi päältä ja sivuprofilista.



Kuva 28. Kokeen 7 tarkempaa pintakuva, 1 ruutu = 1 mm

Kokeessa 7 kuparin puhtaudeksi saatiin 99,99929 %. Kokeen 7 katodi oli kokeen 6 ohella puhtaimpia kaikista tehdyistä analyyseistä. Ainoat epäpuhtaudet, jotka poikkesivat kokeen 6 analysistä, olivat nikkeli jota oli 1,6 ppm 0,7 ppm sijaan ja arseeni jota oli 0,03 ppm 0,13 ppm sijaan (Liite 9).

pH:n nousunopeuden vaihtelu ei täysin selvinnyt ja se poikkeaa eri kokeissa huomattavasti. Osissa tummia oksiduulisaostumakokeita pH nousi vuorokaudessa saman verran mitä onnistuneessa kokeessa 7 144 h aikana. Syynä voi olla elektrolyytin suurempi nitraatti-ionien pitoisuus ts. aktiivisuus ja siten myös erilailla katalysoidut nitraattien reaktiot varsinkin kokeiden alkuvaiheessa. Nitraattien suuremman pitoisuuden ohella pelkistymistä saattaa edesauttaa teräsmateriaalin epätasaisuus ja kohdat, joissa nitraatit voivat heti alussa pelkistyä paikallisesti estäen kokonaan kuparin kasvun (Vazquez-Arenas et al, 2007). Tällöin paikalliset nitraattien reaktiot ovat nopeampia suoraan teräksen pinnalla ja saattavat jatkua edelleen kupari (I) katalysoimana. Tätä teoriaa tukee elektrolyysikokeissa havaittu huonon kuparisaostuman (oksiduulin) huokoisuus ja pistemäiset kohdat, joista näkee kokonaan saostuman läpi.

Hyvin todennäköisesti alkuhetket elektrolyysissä ja alkusaostumisen onnistuminen tasaisesti koko teräksen alueelle muodostavat tärkeän osan koko prosessin ja sen virtahyötysuhteen kannalta. Edellisistä seikoista johtuen pH:n jatkuva tarkkailu ja elektrolyytin pitäminen homogeenisesti n.1,4 – 1,7 alueella on tärkeää tiiviille kuparisaostumalle. Vieläkin tärkeämpää olisi löytää tarkka syy pH:n nopealle nousulle ja hidastaa sitä niin, ettei happoa tarvitse lisätä.

Kokeet 17. ja 18. 120 h ja 97 h

Kokeessa 17 testattiin pientä 5 cm x 6 cm anodia reunakasvun hillitsemiseksi. Käyttöön otettiin myös ensimmäistä kertaa toinen katodi anodin tasaisemman syöpymisen toivossa. Kokeessa käytettiin kuitenkin pientä virrantiheyttä ja polarisaatiota, mikä ei ilmeisesti ollut tarpeeksi suuri hyvän ja tiiviin saostumisen kannalta. Katodit olivat todella huokoisia ja ohuita, joten koe päätettiin keskeyttää. Lisäksi syynä saattoi olla lämpötilan nousu pariksi tunniksi n. 70 asteeseen termostaatin reistaillessa. Anodi syöpyi palasina ja värjäytyi ilmeisesti diffuusiokerroksessa tapahtuneiden nitraattireaktioiden seurauksena tai passivoitumisen takia.



Kuvat 29. Kokeen 17 anodin (5 cm x 6 cm) paikallinen syöpyminen sekä värjäytyminen.

Kokeessa 18 testattiin anodin ympärillä suodatinkangasta, jota käytetään myös nikkeli- ja hopeaelektrolyyseissä. Käytössä oli myös hiukan isompi anodi (6 cm x 14,5 cm), joka lepäsi pohjassa muiden suurempien 10 cm x 14 cm levyanodien tapaan, ja mahtui suodatinkankaankehikon sisään (Kuva 30).



Kuva 30. Anodin suodatinkangas ja sen kehikko sekä 2 katodia ja altaan suojakansi.

Parametreina olivat edelleen tutut $\text{Cu } 40 \text{ g/l}$, $j = 100 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$. Koe 18 ei

kuitenkaan koe 7:n tapaan ollut vakaa pH:n nousun suhteen vaan se nousi kokeen puolivälissä epäsuotuisalle alueelle ja tämän seurauksena katodille saostui tummaa kuparioksiduulia (pH alussa 1,8 lopussa 2,4). Katodin taustapuolella näkyy, että saostuma on ollut aluksi kuparin väristä ja tasaista, mutta muuttunut kokeen edetessä muotoaan huokoiseksi ja dendriittimäiseksi kuparioksidiksi. Vahvalla 5 ml typpihappolisäyksellä suoraan katodien eteen saatiin pinta jälleen puolittain kuparin väriseksi, mutta saostuman epätasaisen muodon takia epäpuhtaudet olivat jo saostuneet katodille (Kuva 31). Puhtaudeksi kokeessa saatiin 99,997 % Cu. Puhtaus oli alhaisempi kuin alkuperäinen 4N anodi (99,998 %).



Kuva 31. Kokeen 18 toinen katodi.

Suurimmat epäpuhtaudet olivat hopea 7 ppm, rauta n. 3 ppm, rikki n. 5 ppm ja fosfori 10 ppm. Tulokset ovat osin epäluotettavia katodien ollessa suhteellisen kevyitä (n. 21 g.). Kummankin katodien epäpuhtaudet vaihtelivat paljon, esim. rikkiä oli toisessa 1,5 ppm ja toisessa 5,4 ppm. Lisäksi fosforin suuri määrä viittaa kontaminaatioon.

Anodin suodatinkangas eristi tehokkaasti liejun anodipussin pohjalle, mutta hopean määrä ja muut epäpuhtaudet olivat edelleen suhteellisen korkeita (kummallakin katodilla $\text{Ag} = 7,2 \text{ ppm}$, liite 9). Katodien massan olisi hyvä olla minimissään 30 - 60 g, jotta kokeet olisivat luotettavampia. Valitettavasti tässä ei päästy todentamaan luotettavasti suodatinkankaan tehoa epäpuhtauksien eristämiseen.

Virtahyötysuhteeksi saatiin huono 60 % ($2 \times 21,1 \text{ g} / 70,3 \text{ g}$). Syyt huonoon saostumaan ja epäpuhtauteen ovat edelleen kilpailevat nitraattireaktiot, pH:n paikallinen nousu sen seurauksena ja saostuman epätasaisuus sekä huokoinen oksiduulirakenne. pH:n säätämiseen tulisi kehittää jatkuva tarkkailu tai useasti toistuva manuaalinen mittaus ja mahdollisuus lisätä kiertoon erillisestä altaasta joko typpi- tai suolahappoa. Typpihappoa saadaan tarvittaessa kierrätettyä elektrolyytin valmistuksesta, jos elektrolyytti valmistetaan syövyttämällä puhdasta kuparia (kappale 6.1). Typpihappo saadaan regeneroitua syntyneistä typpioksidikaasuista 20 - 30 prosenttisena.

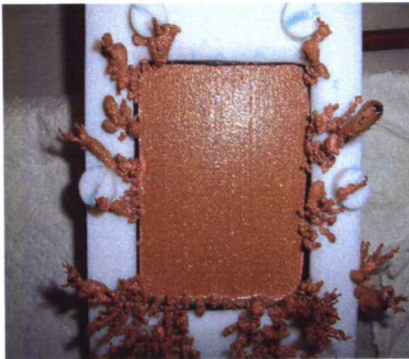
Taulukossa 16 on esitetty loput $\text{Cu } 40 \text{ g/l}$ -pitoisuudella tehdyt kokeet. Nyt lisämuuttujina ovat isompi virrantiheys ja lisäaineet PEG ja PVA.

Taulukko 16. Viimeisten ryhmän 1 kokeiden parametrit.

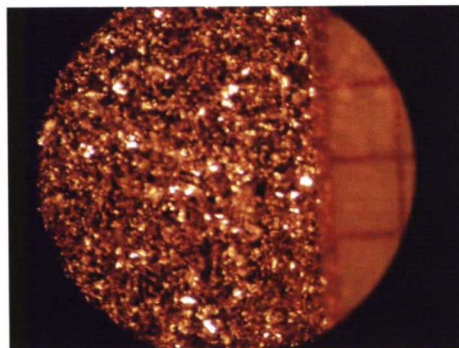
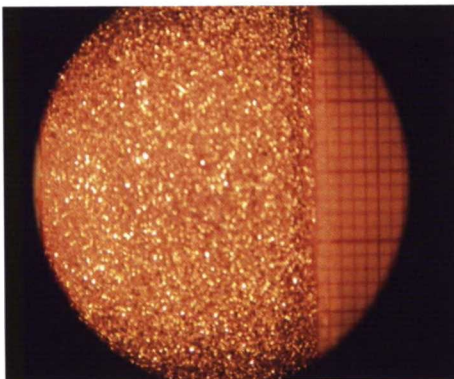
Koe	Cu [g/l]	j [A/m ²]	T [C]	E [V]	E [V]	pH	pH	t [h]	CE %
				alku	loppu	alku	loppu		
8	40	200	22	0,60	0,38	1,3	1,9	70	90
9	40	200	22	0,57	0,42	1,4	2,4	46	56
9.1	40	200	22	0,66	0,29	1,3	2,1	120	97
12	40 +lisäaine	100	22	0,35	0,22	1,7	2,7	90	63
14	40+lisäaine	100	22	0,36	0,20	1,2	2,9	115	51

Koe 8. 70 h

Kokeessa 8 testattiin tuottavuuden kannalta parempaa korkeaa virrantiheyttä 200 $\frac{A}{m^2}$ ja tutkittiin mihin kennojännite asettuu ja mikä on virtahyötysuhde. Kokeen 8 saostuma oli levyn keskeltä pienikiteistä, tasaista ja kovaa, mutta reunoilla oli hyvinkin paikallista kuparin kasvua (Kuvat 32) ja (Kuvat 33).



Kuvat 32. Kokeen 8 katodi 46 h:n kohdalla (vas.), dendriittien poisto ja punnitus. Katodilevy 70 h (oik.).



Kuvat 33. Kokeen 8 pintakuvia, 1 ruutu = 1 mm.

Kokeeseen 8 suodatettiin kokeen 7 liuos. Kennojännite asettui alussa 0,6 V:iin ja laski kokeen aikana 0,4 V:iin. Kennojännite oli odotetusti suurempi suuremmalla

virrantiheydellä. Typpihappoa lisättiin aluksi 5 ml, jolloin pH oli alussa 1,3. 70 h aikana ilman lisäyksiä se nousi 1,9:aan. 46 h kohdalla paikalliset reunadendriitit kerättiin talteen oikosulun välttämiseksi.

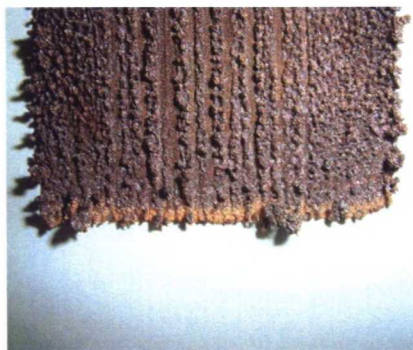
Virtahyötysuhteeksi saatiin (kun dendriitit otettiin myös talteen) 90,4 %, 45,60 g/50,46 g. Itse levyyn saostui kuitenkin vain n. 15 g. Kennon geometria saattaa vaikuttaa enemmän reunakasvuun suuremmilla virrantiheyksillä. Virrantiheyden nosto vaikutti selvästi reunakasvuun. Tässä vaiheessa alettiin harkita pienempiä 5 cm x 6 cm anodeja jatkokokeita varten. Niitä testattiin kokeissa 16 ja 17.

Kokeen 8 tiiviistä levystä valmistettiin poikkihienäyte (kappale 8.4).

Koe 9. 46 h

Koe 9 oli kokeen 8 toistokoe. Siihen suodatettiin kokeen 6 liuos. Tuloksena oli kuitenkin nopeampi pH:n kasvu n. 2,4 asti ja tumma saostuma. Tumman saostuman alta katodin alalaidassa kuitenkin näkyy hiukan parempi kupari saostuma, kuten kuvasta 34 havaitaan. Alalaidan kuparipinta voi johtua myös alempana altaassa olevasta matalammasta pH:sta, joka on kiinteän kuparin saostumiselle edullisempi. pH:lla on taipumusta nousta pintaa kohti. Lisäksi virtaus käy alhaalta ylöspäin. Koe lopetettiin 46 h kohdalla.

Nopeampi pH:n kasvu saattoi johtua vanhentuneesta elektrolyytistä, jossa on muodostunut kriittinen määrä nitriittihappoa HNO_2 , joka teorian mukaan katalysoi NO_3^- pelkistykseen ehdotettua reaktiomekanismia, yhtälöt (25)-(27). Lisäksi typpihapon lisääminen edesauttaa pelkistymistä lisäämällä NO_3^- ioneja elektrolyyttiin. Virtahyötysuhde oli edellä mainitusta syystä odotetusti huono 56 % (18,62 g/33,2 g). Elektrolyyttiliuoksen uusimiseen on ehdotettu kiehauttamista (Brüning et al, 1985) ja jatkuvaa tuoreen elektrolyytin syöttöä kiertoelinjastoon (Ogata et al, 1989).



Kuva 34. Kokeen 9 katodi ja kuparin värinen alaosa.

Kokeet 8 ja 9 päätettiin uusiksi kokeessa 9.1 muodostamalla tuore liuos kuparinitraattisuolasta.

Koe 9.1. 120 h

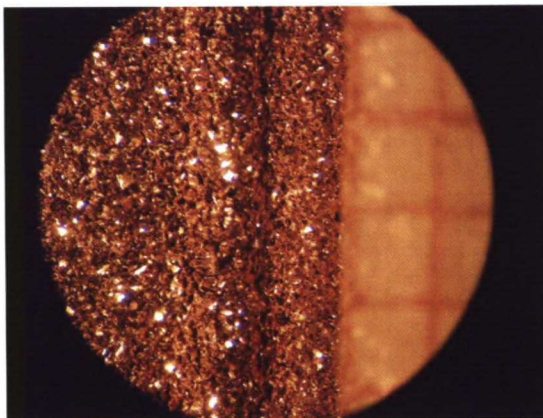
Kokeeseen 9.1 lisättiin typpihappoa 5 ml, jolloin alkupH asettui 1,3:een. Saostuma oli laadukasta 46 h jälkeen. Kuparia saostettiin lopulta 120 h. Suuremmalla virrantiheydellä oli jälleen havaittavissa voimakasta paikallista reunakasvua (Kuvat 35). Tämä saattaa aiheutua katodin suojarakenteesta ja kennon geometriasta ja siitä, että anodi on huomattavasti suurempi. Kasvun suunnasta näkyy luonnollinen konvektinen virtaus alhaalta ylöspäin. Dendriitit jouduttiin poistamaan 2 kertaa ja niitä kasvoi myös tiivisteen alla, johon elektrolyyttiä ilmeisesti pääsi. Käytetyllä $200 \frac{A}{m^2}$ virrantiheydellä dendriittiä pääsee kasvamaan myös suojan reunoilla.

Dendriitit huuhdeltiin erittäin huolella hanavedellä, puhdistettiin tislatussa vedessä ultraäänipesussa ja kerättiin talteen analyysiä varten. Levy ja dendriitit tutkittiin massaspektrometrialla (Liite 9). Levyn massaksi punnittiin 21 g ja dendriittien 63 g, yhteisvirtahyötysuhteen ollessa $84 \text{ g}/86,79 \text{ g} = 97 \%$.



Kuvat 35. Kokeen 9.1 dendriitin poisto ja suurennos.

Kennojännite laski kokeen aikana 0,65 V:sta 0,3 V:iin johtuen dendriittien läheisyydestä katodiin nähden (alle 3 cm). Tällöin liuosvastus on pienempi ja kasvu tapahtuu lopulta vain dendriittien kohdalla. Levyn kasvu oli hiukan juovikasta, mutta pienikiteistä ja kovaa (Kuva 36).



Kuva 36. Kokeen 9.1 katodilevyn pintarakennetta.

Dendriittien laskennalliseksi kokonaispuhtaudeksi saatiin 99,99919 % Cu ja levyn 99,99904 % Cu eli 5N. Suurimmat epäpuhtaudet löytyvät liitteestä 9. Huomattavaa oli, että rikin pitoisuus dendriiteissä oli 2,8 ppm ja levyssä vain 0,25 ppm. Tämä todistaa pinnanlaadun ja tasaisuuden merkityksen kuparin puhtaudessa. Rikki pääsee katodille elektrolyyttisulkeumista pintojen epätasaisiin ja huokoisiin kohtiin. Hopeaa vastaavasti katodilevyssä oli 5,3 ppm ja dendriiteissä 1,9 ppm. Tämä saattaa selittyä levyn ja dendriittien erilaisella massalla. Hopea todennäköisesti kersaostuu kumpaankin, kunnes tietty pitoisuus ja termodynaaminen tasapaino on saavutettu liuoksessa (Brüning et al, 1985). Rautaa oli levyssä 0,9 ppm, kun dendriiteissä se jäi mittaustarkkuuden alapuolelle alle 0,2 ppm. Nikkeliä oli kummassakin suurin piirtein saman verran 0,5 ppm. Muuten kokonaispuhtaus mahtui virherajojen sisään (Liite 9 tarkkuudet).

Kokeet 12. ja 14. 90 h ja 115 h

Kokeisiin 12 ja 14 valmistettiin uudet liuokset ja testattiin 10 mg/l polyetyleeniglykolia ja 100 mg/l polyvinyylialkoholia lisäaineina.

Polarisaatiokokeiden perusteella valittiin alhaisempi virrantiheys $100 \frac{A}{m^2}$.

Polarisaatiokäyristä (Kuva 19) huomataan lisäaineiden ongelmallisuus. Prosessi alkaa olla aineensiirron rajoittamaa ja polarisaatio on epäedullisen voimakasta jo

$50 \frac{A}{m^2}$ alkaen käytetyillä pitoisuuksilla. Ero kokeisiin ilman lisäaineita tosin tasoittuu

suuremmilla virrantiheyksillä, mutta silloin virrantiheydet ovat jo yli $200 \frac{A}{m^2}$. Vahva

polarisaatio viittaa erilaisten kompleksien muodostumiseen ja kylvyn ionien aktiivisuuksien muuttumiseen. Elektrolyysikokeet päätettiin kuitenkin suorittaa

polarisaatiokokeiden pitoisuuksilla ja $100 \frac{A}{m^2}$ virrantiheydellä vertailukelpoisuuden vuoksi.

Lisäainekokeiden tarkoituksena on lisäksi testata pinnantasoitusominaisuuksia ja siten saavuttaa parempi puhtaustaso katodilla. Lisäaineet mahdollisesti sitovat nitraatit neutraaleiksi komplekseiksi, jotka eivät pelkisty niin helposti. pH kuitenkin nousi kokeen aikana 1,7:sta lähelle 2,7:aa, jolloin saostuma oli odotetusti kuparioksidia (Kuva 37). Kennojännite kuitenkin oli normaali verrattuna ilman lisäaineita suoritettuihin kokeisiin (+ 0,35 V- 0,2 V).



Kuva 37. Kokeen 12 katodisaostuma lisäaineiden kanssa.

pH:n nopea nousu todella korkeaksi saattaa selittyä lisäaineiden aktivoivalla vaikutuksella nitraattien pelkistykseen. Ne voivat mahdollisesti siis toimia

katalyytteina nitraattireaktioille tai nitraattikompleksien kuljettajina negatiiviselle katodille, missä nitraattien pelkistys voi jatkua ja siten pH nousta. Lisäaineet voivat käytetyillä pitoisuuksilla paikallisesti myös estää kuparin saostumisen katodilla, jolloin nitraatit pääsevät helpommin aktiivisille paikoille katodilla. Kuparin saostuksen virtahyötysuhde kokeessa 12 oli odotetusti alhainen 63 % (20,5 g/32,5 g) saostuman laadusta päätellen. Jatkossa lisäainekokeita olisi hyvä testata mahdollisesti alhaisemmilla pitoisuuksilla.

Kokeen 14 tulos oli vastaavanlainen (Kuva 38). Vaikka 40 h kohdalla typpihappoa lisättiin 3 ml ja alun pH säädettiin 6 ml:lla alemmaksi 1,3:een, ei lopputulos ollut parempi. Happolisäyksistä huolimatta pH nousi lopulta 2,9 asti 115 h saostusaikana. Toisaalta typpihappolisäys HNO_3 lisää nitraattien aktiivisuutta ja saattaa siten katalysoi nitraattien pelkistysreaktioita edelleen, kuten teoriaosassa esitettiin. Jonkin muun hapon käyttö pH:n säätämiseen olisi syytä tutkia tarkemmin.

Pieni virtahyötysuhde ei tullut yllätyksenä, sillä katodin reunat murenivat altaaseen poistaessa teflon kehyksiä. Virtahyötysuhde oli n. 53 % (21,45 g/41,58 g).



Kuva 38. Kokeen 14 saostuma lisäaineiden kanssa.

8.2.2 Ryhmä 2: 100 g/l ja 150 g/l Cu

Taulukossa 17 on esitetty ryhmän 2 kokeiden ajoparametrit. Kokeissa elektrolyytin kuparipitoisuus on suurempi, mutta virtahyötysuhde sekä saostuman laatu selvästi huonompi kuin ryhmän 1 pienemmillä kuparipitoisuuksilla (Liitteet 7 ja 10).

Taulukko 17. Ryhmä 2 kokeiden parametrit.

Koe	Cu [g/l]	j [A/m ²]	T [°C]	E [V]	E [V]	pH	pH	t [h]	CE %
Ryhmä 2				alku	loppu	alku	loppu		
2	150	100	35	0,22	0,12	1,2	2,0	96	--
3	150	100	35	0,21	0,17	1,3	1,8	46	96
4	150	100	22	0,23	0,21	1,3	1,9	48	--
10	150	200	22	0,44	0,24	0,7	1,7	51	51
11	100	100	22	0,23	0,15	1,2	2,3	93	64
13	100	300	22	0,60	0,27	1,4	2,2	68	35
15	100	200	22	0,41	0,19	0,8	2,7	114	25

Kokeet 2. ja 3. 96 h ja 46 h

Polarisaatiotestien perusteella edullisemmän kennojännitteen takia ja kirjallisuudesta eri lähteissä todetulla vakaammalla prosessilla suuremmilla kuparipitoisuuksilla (Brüning et al, 1985) testattiin kokeessa nro. 2 150 g/l Cu, T = 35 °C ja j = 100

$\frac{A}{m^2}$ parametreja. Kennojännite oli selvästi alhaisempi ja näin taloudellisempi näillä arvoilla. Ainoastaan 1 ml:n typpihappolisäyksellä päästiin alun 1,2 pH arvoon, mikä viittaa H⁺ ionien aktiivisuuden nousuun tällä huomattavasti suuremmalla kuparinitraatti-ionivahvuudella. Tuloksena oli kuitenkin todella hauras, rakeinen ja tumma kuparioksiduulisaostuma (Kuva 39).



Kuva 39. Kokeen 2 hauras ja haljennut tumma kuparioksiduulisaostuma.

Kokeeseen 3 vaihdettiin uusi tasaisempi anodilevy ja suodatettiin kokeen 2:n elektrolyytti, mutta tuloksena oli lähes vastaavanlainen saostuma (Kuva 40), vaikka aika oli huomattavasti lyhyempi (96h -> 46 h). Lyhyestä ajasta ja vahvasta ionipitoisuudesta johtuen saostuneen massan virtahyötysuhteeksi saatiin 96 % (16 g/16,7 g). Kokeesta 3 otettiin myös tarkempia pintakuvia (katso kappale 8.4).



Kuva 40. Kokeen 3 tumma saostuma

Päinvastoin kuin odotettu kirjallisuuslähteistä (Brüning et al, 1985), väkevimmillä pitoisuuksilla pH nousi nopeasti eikä pysynyt vakaana, mikä viittaa nitraatti-ionien ja H^+ ionien aktiivisuuksien nousuun, jolloin kuparioksiduulin muodostumisen raja rikkoutuu. Syynä tummaan saostumaan on oletetusti väkevien liuosten suuri nitraatti-ionipitoisuus sekä korkea aktiivisuus ja aktiivisuuseroin (Liite 4). Tämä antaa edellytykset mahdollisille katodin ja anodin nitraattireaktioille ja niiden nopeammalle kinetiikalle. Kohonneeseen nitraattiaktiivisuuteen viittaa myös pH:n loppuarvo, joka ei noussut mittauspisteessä yli 1,8 - 2:n., mutta silti katodille pääsi muodostumaan tummaa kuparioksiduulia. Kuparioksiduulia saostuu huomattavasti alhaisemmilla pH arvoilla verrattuna ryhmä 1:een, jossa pH kohoaa 2,1 – 2,2 alueelle, mutta saostuman ollessa edelleen kuparin väristä. Kuparin diffuusio anodilta liuokseen ja liuoksesta katodille on todennäköisesti häiriintynyt Cu (I) ionien reagoidessa nitraatti-ionien kanssa diffuusiokerroksessa. Lisäksi teorian mukaan Cu –hydraatio vesimolekyyleihin ja kulkeutuminen katodille on häiriintynyt nitraatti-ioniympäristössä (Vazquez-Arenas et al, 2007), jolloin nitraattien pelkistys saattaa olla merkittävin reaktio teräskatodilla. Myös seuraavat kokeet vahvistavat tätä väkevän ionipitoisuuden teoriaa nitraattielektrolyysissä.

Koe 4. 48 h

Koe 4:aan laskettiin lämpötilaa huoneenlämpöön $T = 22\text{ °C}$ reaktioiden hidastamiseksi ja kirjallisuudesta saatujen viitteiden pohjalta, jossa elektrolyysiä on ajettu aina $+ 5\text{ °C}$ lämpötiloissa. Muuten parametrit olivat samat kuin kokeissa 2 ja 3, $Cu\ 150\text{ g/l}$, $j = 100\ \frac{A}{m^2}$. Kokeen pituus oli 48 h ja siihen suodatettiin kokeen 3 liuos.

Vasteena pienemmällä lämpötilalla oli edelleen tummahko ja huokoinen levy kuparioksiduulia, mutta kuparin väri paistoi osittain läpi ja kovuus oli eri luokkaa kuin kahdessa edellisessä kokeessa (kovempaa) (Kuvat 41).



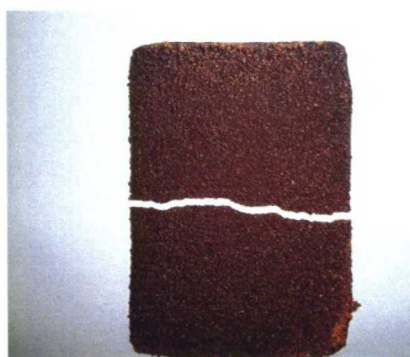
Kuvat 41. Kokeen 4 erittäin huokoinen osittain kuparin värinen saostuma, 1 ruutu = 1 mm.

Vaikka katodi oli kiinteämpää, ei laatua voi pitää hyväksyttävänä pinnan huokoisuuden ja todennäköisten epäpuhtauksien takia. Lisäksi virtahyötysuhde kannattavaan ajoon on aivan liian alhainen.

Koe 10. 51 h

Kokeeseen 10 suodatettiin kokeen 4 liuos ja säädettiin alku pH normaalia matalammaksi 0,7:aan pH:n vaikutuksen testaamiseksi. Lisäksi testattiin

$200 \frac{A}{m^2}$ virrantiheyttä suuremman polarisaation aikaansaamiseksi. Muuten edelleen pysyttiin huoneenlämmössä $T = 22\text{ °C}$. Kennojännitteeksi muodostui alussa 0,44 V ja se laski ollen lopussa 0,24 V. pH nousi lopun 1,7:aan, mutta silti saostuma oli todella tummaa ja hauraan rakeista (Kuvat 42). Reunadendriitit rapisivat pois käsiteltäessä katodeja.



Kuvat 42. Kokeen 10 tummaa Cu - oksiduulisaostumaa ja reunakasvua.

Tässä yhteydessä on hyvä muistaa E - pH diagrammin teoreettisuus, jossa kuparioksiduulin stabiilisuusalue alkaa (vesiliuos, $T = +25\text{ °C}$) vasta n. 2,25 - 2,3 pH alueelta. Tässä tapauksessa H^+ , NO_3^- , Cu^{2+} ja Cu^+ suuret ionipitoisuudet eli aktiivisuudet vaikuttavat saostuksen laatuun ja todennäköisesti laskevat oksiduulin muodostumisen pH rajaa merkittävästi. Mahdollisuutena on myös, että suuret teholliset konsentraatiot NO_3^- :a ja muut nitraattipelkistystuotteet estävät Cu (I)

ionien kulkeutumisen/muodostumisen katodin pinnassa ja/tai estävät kuparin dehydratoitumisen kiinteäksi kupariksi pintakerroksessa.

Koe 11. 93 h

Kokeeseen 11 saatiin uusi VWR - Merck kuparinitraattisuola ja samalla kuparipitoisuutta laskettiin 100 g/l:aan. Muuten sovellettiin $100 \frac{A}{m^2}$ virrantiheyttä ja huoneenlämpötilaa 22 °C. Kennojännite oli sama kuin väkevämmällä 150 g/l ja alku pH myös samalla tasolla 1,2. 93 h aikana pH kuitenkin nousi 2,3 asti ja saostuma oli tummaa ja huokoista virtahyötysuhteen ollessa 64 % (21,43 g/33,5g) (Kuva 43).



Kuva 43. Kokeen 11 huokoinen kuparipitoinen saostuma.

Anodin pinnalla havaitaan myös jatkuvasti juoksevaa tummaa ja kevyttä sakkaa, joka on todennäköisesti kuparioksiduulia ja anodiliejuja. Kuparin hapettuminen ja nitraattien pelkistyminen kemiallisesti anodin pinnalla ja pH:n kasvu paikallisesti on mahdollista reaktioiden (33) – (35) mukaan, mikä vastaavasti heikentää koko saostusprosessia.

Kokeesta 11 tehtiin poikkileikkaushie ja sitä tutkittiin valo-optisella mikroskoopilla (kappale 8.4).

Koe 13. 68 h

Kokeeseen suodatettiin kokeen 11 liuos ja alku pH säädettiin typpihapolla 1,4:aan.

Virtaa päätettiin nostaa $300 \frac{A}{m^2}$ asti ja tutkia miten se vaikuttaa saostuman laatuun ja virtahyötysuhteeseen. Vain 68 tunnissa pH nousi 1,4:sta 2,2:een ja saostuma oli tummaa kuparioksiduulia (Kuva 44).



Kuva 44. Kokeen 13 tummaa pintaa.

Virtahyötysuhde suuresta virrantiheydestä johtuen oli todella alhainen 35 % (26,01 g/73,75 g). Virtaa saattoi kulua kilpaileviin nitraattireaktioihin ja polarisaatio aiheutua hitaasta kuparin diffuusiosta. Lisäksi liuosvastus kasvaa lineaarisesti virran noustessa. Kennojännite oli alussa 0,6 V ja laski lopulta 68 h aikana n. 0,3 V:iin

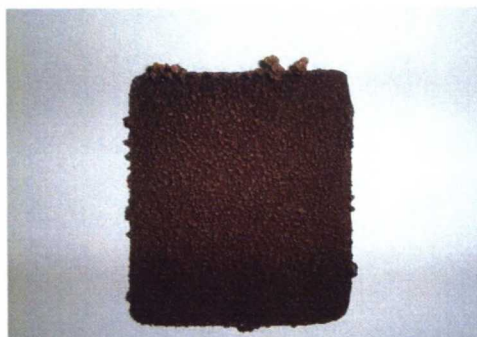
Koe13 analysoitiin massaspektrometrialla ja tuloksena oli 99,99888 % 4N laskennallinen puhtauspitoisuus kuparille. Hopeaa oli yllättävän vähän 0,8 ppm, rautaa ja nikkeliä 0,9 ppm, rikkiä yllättäen vain 0,3 ppm ja arseenia 0,12 ppm. Vismuttia sitä vastoin oli peräti 6,2 ppm, mikä saattoi johtua analyysilaitteistoon päässeestä epäpuhtaudesta. Kaikissa muissa kokeissa vismuttia oli 0,01 ppm – 0,2 ppm (Liite 9).

Vaikka katodi oli kiinteää, ei laatua voi pitää hyväksyttävänä kannattavaan ajoon erittäin matalan virtahyötysuhteen (35 %) takia.

Koe 15. 114 h

Kokeeseen 15 suodatettiin edelleen kokeen 13 liuos ja testattiin $200 \frac{A}{m^2}$

virrantiheyttä matalammalla alku pH:lla 0,8. Lämpötila oli edelleen 22 °C. 114 h aikana pH kuitenkin nousi 2,7:aan ja saostuma oli kuparioksiduulia tyypillisesti väkeville liuoksille (Kuva 45). Virtahyötysuhde oli alle 30 % liian suuresta pH:n noususta ts. nitraattireaktioiden nopeudesta johtuen.



Kuva 45. Kokeen 15 kuparioksiduulisaostumaa.

Elektrolyyttiliuos on edelleen saattanut vanhentua useissa peräkkäisissä kokeissa ja nitraattireaktioita katalysoivaa nitriittihappoa HNO_2 jäänyt valmiiksi seuraaviin liuoksiin suodatukselta huolimatta. Tässä kokeessa nitraattien pelkistysreaktiot katodilla ovat todennäköisesti olleet niin voimakkaita, että pH on paikallisesti noussut jopa suuremmaksi kuin 2,7.

Teoreettisesti konsentraation mukaan laskettuna pH:n nousu esim. 1,5:sta 2,5:een vastaisi H^+ -ioniaktiivisuuden laskua $0,03 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$:sta $0,003 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$:aan. Uusi $0,003 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ vety-ioniaktiivisuus merkitsee siis n. $0,003 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ vetyionipitoisuutta, mikäli aktiivisuuskertoimen γ olisi 1 (pH-mittari mittaa vety-ionien aktiivisuutta). Vertailun vuoksi esim. 5 ml lisäys 65 % typpihappoa HNO_3 (tiheys $1,41 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$) dissosioituu täydellisesti H^+ ja NO_3^- ioneiksi. 5 ml:n eli 4,58 g lisäys (muutettu 100 % typpihapoksi) vastaa 0,07 mol vetyioneja ja 0,07 mol NO_3^- ioneja. 3l elektrolyysialtaassa vetyionikonsentraatio nousee 5 ml happolisäyksellä siis n. $0,02 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ ($0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$). Tämä laskentatapa ja saadut vetyionikonsentraatiot eivät kuitenkaan anna täysin oikeaa kuvaa pH:sta eli vetyionien aktiivisuudesta. Yhteisionivahvuuksiltaan keskivahvoissa 0,1 M – 3 M liuoksissa vetyionien aktiivisuus poikkeaa konsentraatiosta (aktiivisuus pienempi kuin konsentraatio) ja pH arvo on korkeampi kuin suoraan konsentraatiosta laskettuna (Vitz et al, 2006) (radiometer-analytical, 2007). Ero aktiivisuuden ja konsentraation välillä laskee elektrolyytin pH:n käyttäytymisen ennustettavuutta ja korostaa pH:n mittauksen tarkkuutta ja laatua. pH-mittari tulee kalibroida aina ennen mittausta ja täsmälleen samalla tavalla.

8.3 Elektrolyytin redox- ja sähkönjohtokykymittaukset

Redox mittauksia 25 ml näytenäytteistä suoritettiin ennen koetta 1 ja kokeen 1 jälkeen sekä koe 2 ja koe 4 jälkeen. Kaikissa tapauksissa kalibroiduksi jännitteeksi saatiin +0,30 V...+0,32 V vs. Ag/AgCl eli liuos on hapettava (vrt. tislattu vesi +0,13 V ja hanavesi +0,22 V vs. Ag/AgCl). Elektrolyytin mitattu redox –potentiaali n. +0,55 V vs. SHE (hyvin hapettava) tukee teoreettisesti Filimonov et. al esittämiä kuparin kemiallisia hapettumis- ja nitraatin pelkistymisreaktioita, sillä kuparin $E^0 = +0,34 \text{ V}$ vs. SHE ja nitraateille huomattavasti korkeampi $E^0 = \text{yli} + 0,80 \text{ V}$ vs. SHE. Elektrolyytin redox- hapetus-pelkistyspotentiaali asettuu selvästi arvojen välille.

Sähkönjohtokykyä mitattiin eri ionivahvuuksisista liuoksista 25 ml näytenäytteistä. Testattavana oli koe 4 (150 g/l Cu) ja koe 6 (40 g/l Cu). Kokeen 6 jälkeen sähkönjohtavuus oli $74 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$ $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Korkeammassa lämpötilassa ($T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$) johtavuus oli $101 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$. Väkevämmässä kokeen 4 liuoksessa sähkönjohtavuus oli

huoneenlämpötilassa ($T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$) $116\frac{mS}{cm}$ ja lämpimämmässä $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa $132\frac{mS}{cm}$.
 Vertailun vuoksi mittarilla mitattiin tislatun veden sähkönjohtavuus, joka oli vain $1,1\frac{\mu S}{cm}$ ja vesijohtoveden $162\frac{\mu S}{cm}$.

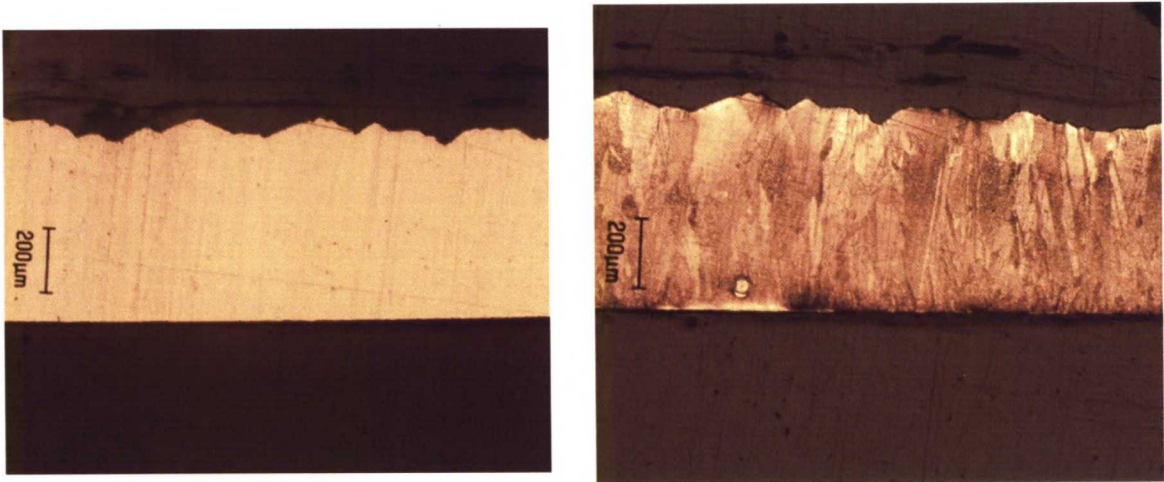
Tuloksista voidaan päätellä, että lämpötilan nosto $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ asteeseen nostaa sähkönjohtavuutta ja pienentää kennojännitettä. Samalla suuremmat hapon ionipitoisuudet lisäävät liuoksen johtavuutta (pienentävät resistanssia). Metallisilla ionikomponenteilla, esim. Cu ja Ni, on kuitenkin taipumus laskea sähkönjohtavuutta. Yhteensä sähkönjohtavuus tässä kokeessa kuitenkin parani. Suuret kupari-ionipitoisuudet kuitenkin heikentävät saostuman laatua selvästi.

8.4 Poikkileikkaus- ja pintakuvat

Poikkileikkaushieet hiottiin asteittain hienommalla hiontapaperilla aloittaen 800 meshistä ja lopettaen todella hienoon alle $1\text{ }\mu\text{m}$ alumiinioksidisuspensioon ja pehmeään hiontakankaaseen. Etsausta varten valmistettiin 20 g FeCl_3 , 120 ml väkevä suolahappo HCl (o.p. 1,19) ja 500 ml vesiliuos. Kokeen 8 muovinappiin kovetettua poikkileikkausnäytettä pidettiin liuoksessa n. 10 s , jonka jälkeen se kuvattiin Olympuksen optisella mikroskoopilla (Kuvat 46). Taulukossa 18 on esitetty poikkileikkausnäytteiden ja pinta-analyysinäytteen ajoparametrit.

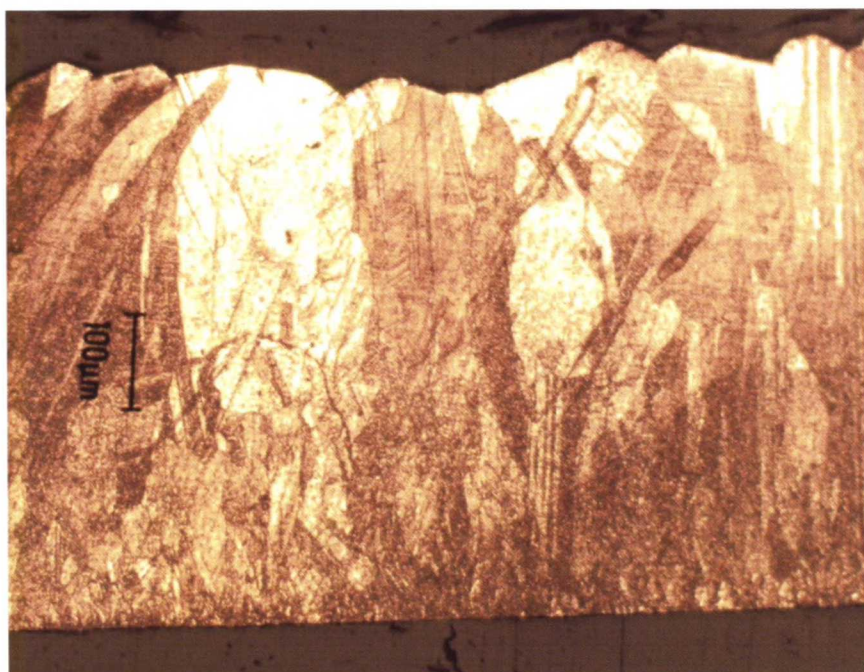
Taulukko 18. Poikkileikkaushieiden ja pinta-analyysikokeen parametrit.

Koe	Cu [g/l]	j [A/m2]	T [C]	E [V]		pH		t [h]	CE [%]
				alku	loppu	alku	loppu		
8	40	200	22	0,60	0,38	1,3	1,9	70	90
11	100	100	22	0,23	0,15	1,2	2,3	93	64
3	150	100	35	0,21	0,17	1,3	1,8	46	96



Kuvat 46. Vas. poikkileikkaushie kokeesta 8 ja oik. etsattu pinta samasta näytteestä.

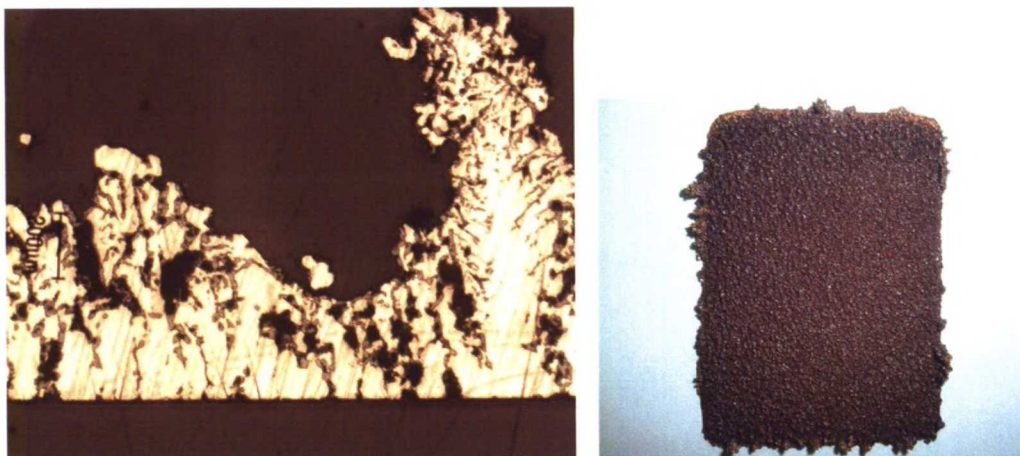
Poikkileikkauks kuvasta nähdään, että saostuma on tiivis eikä sisällä ole elektrolyyttisulkeumia, huokosia tai muita vastaavia suuria epäpuhtausalueita. Etsatuista kuvista nähdään kiteiden rakennetta ja hajanaista kasvua sähkökentän suunnassa (Kuvat 47). Pinta on epätasainen, koska mitään lisäaineita tai muita inhibiittoreita ei käytetty.



Kuvat 47. Kokeen 8 poikkileikkauksen etsattua pintaa, mittakaava 200 μm ja 100 μm

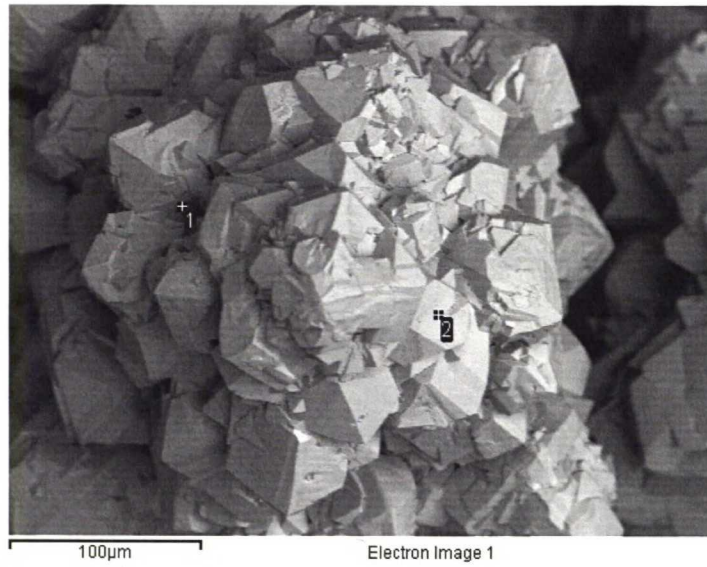
Kokeen 11 suuremmalla 100 g/l kuparipitoisuudella ja pH:n nopealla kasvulla kuparioksiduulin muodostumisen alueelle on selvä vaikutus saostuman laatuun ja huokoisuuteen (Kuvat 48). Huokoisuuden ja epätasaisuuden takia elektrolyyttisulkeumat ja anodiliejun kulkeutuminen pinnan sisään on todennäköistä. Huokoisista saostumisista näkee pisteittäin läpi. Virtahyötysuhde on myös huomattavasti pienempi heikkolaatuisissa näytteissä (Liite 7).

Teorian mukaan nitraatit pelkistyvät katodilla kupari (I) katalysoimana (Vazquez-Arenas et al, 2007) (Filimonov et al, 2004) (Filimonov et al, 2001). Reaktiot aiheuttavat pH:n paikallista nousua kuluttaen H^+ ioneja, mahdollistavat kuparin paikallisen kasvun ja siten huokoisen rakenteen.



Kuvat 48. Poikkileikkaus kokeesta 11 (vas.). Huokoisesta kuparista näkee paikoin läpi (mittakaava 200 μm), oik. pintakuva 5 cm x 6 cm.

Pintakuvista ja pinta-analyysistä voidaan todeta sama asia. Kuparin kasvua ja oksiduulirakennetta kokeen 3 pinnasta on esitetty kuvissa 49, 50 ja 51.

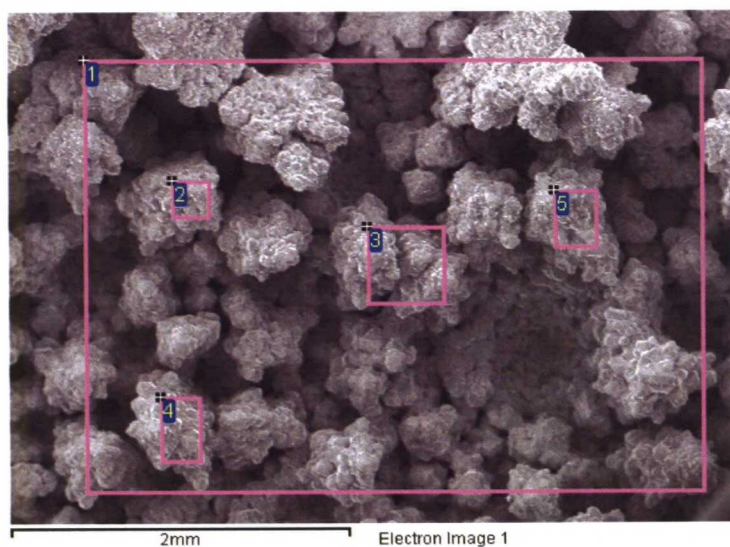


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Cu	Total
1	0.80	3.83	95.37	100.00
2		8.74	91.26	100.00

All results in weight%

Kuva 49. Kokeen 3 kuparin paikallista kasvua ja oksiduulirakennetta sekä pinta-analyysi.



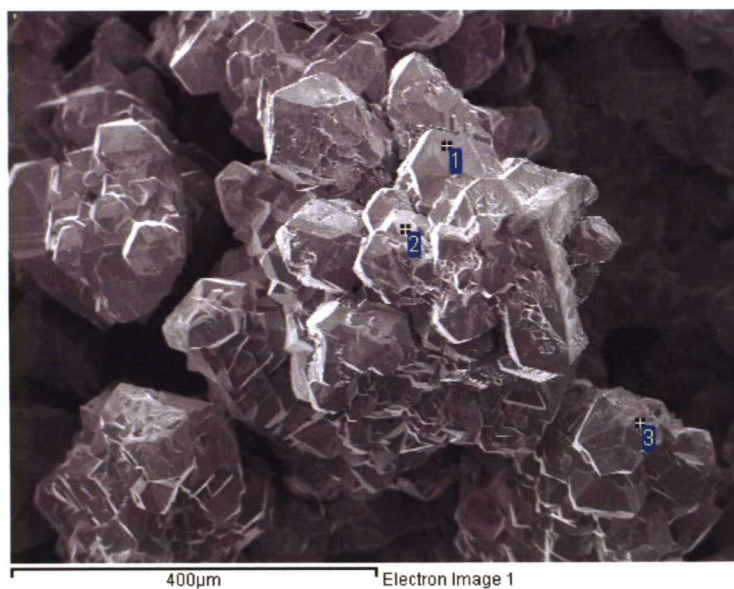
Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Cu	Total
1	4.57	7.68	87.74	100.00
2	2.50	5.31	92.19	100.00
3	4.67	5.82	89.50	100.00
4	0.42	5.12	94.46	100.00
5	3.03	5.26	91.71	100.00

All results in weight%

Kuva 50. 2 mm mittakaava kokeen 3 pinnasta ja pinta-analyysi.

Hiiltä on saattanut joutua näytteisiin käsittelystä aiheutuneesta kontaminaatiosta.



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Cu	Total
1	16.86	1.37	81.77	100.00
2	8.67	4.76	86.58	100.00
3		2.01	97.99	100.00

All results in weight%

Kuva 51. Kokeen 3 kuparikiteiden paikallista kasvua ja analyysi.

Kuvassa 52 on esitetty suuremmissa mittakaavassa kokeen 3 katodin pintaa.



Kuva 52. Kokeen 3 katodin alareunaa ja tumma väri.

8.5 Tilastollinen tarkastelu koesarjasta

Koesarjasta tehtiin tilastollisia päätelmiä eri parametrien vaikutuksista virtahyötysuhteeseen ja ulkonäköön (laatuun). Korrelaatiot muodostettiin virtahyötysuhteen ja koeparametrin lukuarvon välille. Katodin laatu ulkonäön perusteella määriteltiin käyttäen lukuarvoja 1-3 huonosta erittäin hyvään. Tutkittavan vasteen ollessa virtahyötysuhde saatiin seuraavat tulokset tiivistettynä:

- Kuparipitoisuuden nosto huonontaa virtahyötysuhdetta
- Virrantiheyden nosto huonontaa virtahyötysuhdetta
- Virrantiheyden lasku suhteessa kuparipitoisuuteen (eli rajavirrantiheyteen) parantaa virtahyötysuhdetta
- Lämpötilan nosto parantaa virtahyötysuhdetta (vain 22–35 °C testattu)
- pH:n nousu kokeen aikana huonontaa virtahyötysuhdetta
- Matala alku pH parantaa virtahyötysuhdetta
- Korkea loppu pH huonontaa virtahyötysuhdetta
- Paras pH –ikkuna n. 1,4 – 1,7

Ulkonäön suhteen tarkasteltuna saatiin seuraavat korrelaatiot:

- Kuparipitoisuuden nosto huonontaa laatua (ulkonäköä, väriä)
- Matala loppu pH korreloi hyvän katodilaadun kanssa (vrt. pH ikkuna)
- Voimakas pH:n nousu korreloi huonon katodilaadun kanssa.

Korrelaatioanalyysi antaa viitteitä tietyistä vuorovaikutuksista tutkittavaan arvoon mutta sen tulkinnassa tulee olla varovainen, koska se ei ota huomioon muiden parametrien keskinäisvaikutuksia. Esim. kuparipitoisuuden nostossa on samalla muutettu myös muita parametreja (virrantiheys, lämpötila, pH). Laajempi Taguchi -metodiikkaan perustuva matriisimalli ottaa huomioon myös monen parametrin keskinäisvaikutukset, jolloin koesarja voi olla laajempi (Zamanzade et al, 2007).

5N kuparia saatiin analyysiin lähetetyistä 40 g/l Cu – pitoisuudella saostetuista näytteistä 3:ssa tapauksessa viidestä ja suuremmilla Cu – pitoisuuksilla ei lainkaan kokeiden muodostaessa kuparioksiduulia ja virtahyötysuhteen ollessa huono (Liite 8).

9 JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO

Kokeellisessa osassa käytetyllä kennoratkaisulla ei päästä yli 5,5N tavoitteeseen (99,9995 %). Tavoitteesta jäätin n. 1,5-2 ppm päähän saavuttaen 5N tulos 99,9993 % laskennallisella kuparin puhtaudella. Pitoisuuksiltaan suurimmat alkuaineet ja epäpuhtaudet puhtaimmissa katodikuparinäytteissä olivat hopea n. 1 - 3 ppm, rauta 0,5 – 1 ppm, nikkeli 0,5 – 1,5 ppm ja rikki 0,25 – 1,7 ppm. Eniten anodin epäpuhtauksista laski hopea ja rikki, joita oli anodilla alun perin n. 10 ppm ja 4 ppm, järjestyksessä. Rauta ja nikkeli pysyivät ennallaan tai lisääntyivät hiukan anodin 0,2–0,5 ppm tasosta.

Suurin ongelma erittäin puhtaan kuparin saostumisen onnistumiselle ja sitä kautta puhtaudelle ovat typen kilpailevat pelkistysreaktiot katodilla ja anodilla. Anodilla ja katodilla pelkistysreaktioita saattaa tapahtua myös kemiallisesti Cu^+ ionien kanssa häiriten $Cu^0 / Cu^+ / Cu^{2+}$ liukenemisen ja saostumisen tasapainoa. Pelkistysreaktiot nitraatti-ionien välillä ($NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow HNO_2$) kuluttavat vety-ioneja ja nostavat pH:ta paikallisesti. Liian suuri pH katodilla elektrolyysin aikana aiheuttaa tumman kuparioksiduulin saostumista tiiviin ja laadukkaan kuparin sijaan. Matalilla pH:n arvoilla ja suurilla kuparinitraatti-ionikonsentraatioilla vastaavasti nitraattien pelkistysreaktioiden tasapainopotentiaali E^0 on suuri. pH ei siis saa olla liian alhainen nitraattipelkistysreaktioiden tasapainon siirtyessä tuotteiden puolelle tai vastaavasti liian suuri kuparioksiduulisaostumisen vuoksi. Tarkalla prosessiparametrialinnalla ja pH:n säädöllä, mieluiten n. 1,4–1,7 alueelle, saadaan kuitenkin saostettua kiinteää ja pienikiteistä kuparia ilman lisäaineita.

Prosessiparametrit saatiin haarukoitua siten, että kiinteän kuparin valmistus on mahdollista. Tämä onnistui parhaiten 40 g/l Cu -pitoisuudella,

$100 \frac{A}{m^2}$ virrantiheydellä ja 35 °C lämpötilassa ilman lisäaineita. Huoneen

lämpötilassa (22 °C) saatiin myös hyviä 5N tuloksia. Lisäksi $200 \frac{A}{m^2}$

virrantiheydellä saatiin saostettua kiinteää ja puhdasta kuparia tosin vahvan

reunakasvun myötä. $200 \frac{A}{m^2}$ virrantiheydellä kennogeometriaa parantamalla kokeet

saattavat onnistua paremmin (pienempi anodi, tarkempi sijoittelu, etäämmällä toisistaan). Kokeissa käytetyillä lisäaineilla PEG ja PVA oli prosessia heikentävä vaikutus testatuilla pitoisuuksilla 10 mg/l ja 100 mg/l, tässä järjestyksessä. Näillä pitoisuuksilla pH nousi kaikki kokeet mukaan lukien nopeimmin ja saostuma oli aina kuparioksiduulia. Syytä pH:n nousunopeuden vaihtelulle ei saatu kokeellisesti selvitettyä.

Ryhmän 2 korkeilla kuparinitraatti-ionipitoisuuksilla sekä aktiivisuuksilla, Cu^{2+} 100 g/l ja 150 g/l = 1,57 M ja 2,36 M järjestyksessä (NO_3^- 3,14 M ja 4,72 M), saatiin tuloksena pelkästään tummaa kuparioksiduulisaostumaa, vaikka muita parametreja vaihdettiin eikä pH noussut kaikissa tapauksissa edes ryhmän 1 hyvän saostuman ylärajalle (n. pH 2,1 asti). Korkeammilla ioni-pitoisuuksilla aktiivisuudet (Liite 4) ovat suuremmat kuin ryhmä 1 tapauksessa ja nitraattipelkistysreaktiot nopeampia sekä kuparioksiduulin muodostus tapahtuu alemmilla pH arvoilla.

Hieman erilaiselle pH:n nousunopeudelle, ryhmän sisällä samoilla parametreilla, ei löytynyt selvää syytä. Erilainen nousunopeus saattaa johtua katodilla paikallisesti suuremman nitraatti- ja H^+ -ionin aktiivisuudesta sekä kokeen alkuhetkien suotuisista olosuhteista nitraattipelkistysreaktioille. Cu (I) ionien, korkeamman nitraatti-ionipitoisuuden ja matalamman pH:n sekä elektrolyytissä jo valmiin heikon hapon HNO_2 on todettu katalysoivan nitraattien pelkistysreaktioita.

Virtahyötysuhde oli n. 78 – 95 %, jos parametrit olivat kohdallaan ja pH pysyi sallituissa rajoissa sekä nousi mahdollisimman hitaasti kohti loppuarvoa, kuten analyyseiltään puhtaimmissa kokeissa 6 ja 7. Hitaampi pH:n nousu merkitsi parempaa virtahyötysuhdetta.

Joissain laatumäärittelyissä hopeaa ei lasketa epäpuhtaudeksi, koska se ei pieninä pitoisuuksina haittaa merkittävästi haluttuja ominaisuuksia (sähkönjohtavuus, vetolujuus). Toisaalta on esitetty, että esim. puolijohteiden seinämissä elektronien sironta kuparin raerajojen epäpuhtauksista on pienempää (johtavuus parempi), mikäli materiaali on puhtaampaa myös hopeasta. Lisäksi puhtaan kuparin raerajojen pistekorrosio suuremmilla epäpuhtauspitoisuuksilla on yleisempää. Rikki, rauta ja nikkeli heikentävät merkittävästi sähkönjohtavuutta jo pieninä pitoisuuksina. Rikillä on taipumus saostua pinnan epätasaisissa kohdissa, kuten kokeen 9.1 dendriiteistä huomattiin. Itse katodilevyssä oli rikkiä vain 0,3 ppm verrattuna 2,8 ppm dendriitissä. Erittäin puhtaasta kuparista puhuttaessa halutuin ominaisuus on yleensä sähkönjohtavuus, jolloin yleisesti toivotaan, että epäpuhtauksiksi luetellut alkuaineet saadaan yhteensä alle 1 ppm tasolle (vastaa 6N kuparilaatua). Standardeissa ei kuitenkaan ole (vielä) määritelty todella puhtaita 5N-6N kupareita ja sallittuja alkuaineita tai niiden pitoisuuksia. Siksi edelleen tarkka sopimus osapuolten kesken halutuista ja sallituista pitoisuuksista sekä toivotuista ominaisuuksista on tärkeää. Jatkossa halutun ominaisuuden mittaaminen erittäin puhtaasta kuparituotteesta laskennallisen pitoisuuden ohella antaa lisäinformaatiota epäpuhtauksien vaikutuksesta.

Kuparinitraattielektrolyysillä päästään 5N puhtauteen tässä työssä käytetyllä ns. yksinkertaisella kennoratkaisulla. Raffinointikylvyn sähkönkulutuksen per Cu kg laskettiin tehdyissä kokeissa olevan noin $0,3 - 0,5 \frac{kWh}{kg}$, mikä on luonnollisesti vähemmän kuin talteenottoelektrolyysissä. Lämpötila on myös huomattavasti alhaisempi verrattuna sulfaattielektrolyysiin (nitraattielektrolyysilämpötila 22–35 °C). Kustannuksia lisää nitraattikylvyn pieni virrantiheys, $100-200 \frac{A}{m^2}$, joka pidentää saostusaikoja ja laskee tuottavuutta. Tosin massamarkkinat ovat vielä toistaiseksi muualla kuin ultrapuhtaan kuparin sovelluksissa. Erilaiseen kennoratkaisuun, pH:n säätöön ja kierrätyslaitteistoon sekä elektrolyytin valmistamiseen kuluu jonkin verran pääomaa.

Jatkotutkimuksia ajatellen mielenkiinto kohdistuu liuoskierron ja siinä tapahtuvan hopean sementoinnin ja nitraattien pelkistyksen sekä pH:n mittaukseen ja säätöön liittyvän happolisäyksen vaikutusten selvittämiseen. Liuoskierrossa tapahtuvaa liuospuhdistusta ja hopean sementointia sekä pH:n säätämistä alle kuparioksiduulimuodostumisen rajan, mieluummin 1,4–1,7 alueelle, on sovellettava

viimeisten epäpuhtauksien poistamiseen ja laadukkaan saostuman aikaansaamiseen. Liuoskierron ja sekoituksen tarkoituksena on pitää liuos homogeenisena pH:n suhteen ja puhdistaa jatkuvasti kiinteää ainetta (anodiliejua) elektrolyytistä. Pinta-alaltaan mahd. suureella kupariverkolla/-langalla tai muulla kuparikappaleella voidaan sementoida hopeaa liuoskierron aikana erillisessä säiliössä tai vastaavasti anodin ympärillä, mikäli se ei liuoskierrossa onnistu. Lisäksi kuparikappale mahdollisesti pelkistää kemiallisesti myös haitallisia nitraatti-ioneja typpikaasuksi hapettuen samalla itse. Elektrolyytin esikäsitteilyä liuoskierrossa 2-6 h ennen elektrolyysiä tulisi harkita ja tutkia vaikuttaako tämä hopean sementointi ja nitraattien pelkistys esim. katodin ja elektrolyytin loppuhopeapitoisuuksiin ja pH:n nousunopeuteen. Hopeaa oli analyysien perusteella anodiliejussa n. 1,5 % ja elektrolyytissä 0,02–0,11 mg/l.

Tasaisilla typpihappo (tai mahdollisesti jokin muu happo, kuten suola-, bromi-, jodihappo) lisäyksillä tarvittaessa estetään pH:n nousu katodilla kuparioksiduulin muodostumisen rajalle ja ylläpidetään ionitasapainoa. Kokeessa 7 pH:n nousu oli niin hidasta, ettei happoa tarvinnut lisätä 144 h aikana kertaakaan. Mikäli pelkkä liuoskierto ja elektrolyytin esipuhdistus ei riitä puhdistamaan katodia, on lisäksi harkittava anodin eristämistä suodatinkankaalla (anodipussilla) ja liuoksen pumppaamista anodipuolelta liuospuhdistuksen kautta katodipuolelle.

Anodin kokoon ja kokeiden toistettavuuteen tulee edelleen kiinnittää huomiota, sillä kokeet pienemmillä anodeilla eivät onnistuneet joko niiden huonon geometrian takia tai liittyen nitraattien voimakkaisiin pelkistymisreaktioihin pienemmän anodin pinnalla kupari (I) katalysoimana. Toistokokeita pienemmillä anodeilla ja parhailla parametreilla tulisi jatkaa. Kennojännitteen laskua (vakiovirrantiheydellä) ja katodin sekä anodin potentiaalien seuraamista elektrolyysin edetessä olisi mielenkiintoista tutkia tarkemmin elektrodeilla tapahtuvien reaktioiden paremmalle ymmärtämiselle. Samoin vakiojännitteen testaamista ja virran muutoksen vaihtelua on syytä mahdollisuuksien mukaan jatkotutkia itse kennossa. Voi olla, että elektrolyysin alussa saattaa olla parempi kokeilla pienempää virrantiheyttä ja nostaa sitä vähitellen maksimiarvoonsa.

Lisäainetestejä liuoskierron kanssa pienemmillä pitoisuuksilla ja eri vaihtoehdoilla on edelleen tutkimisen arvoinen aihe kuparin pinnan ollessa epätasaisempi kuin sulfaattiraffinoinnissa. Lisäksi matalamman lämpötilan (+5..+20 °C) kokeita olisi mielenkiintoista testata nitraattien pelkistysreaktioiden mahdollisen hidastumisen takia. Yleisesti matalamman kupari- ja nitraattipitoisuuksien testaaminen (n. 30 – 35 g/l Cu) olisi syytä tutkia pienemmän nitraattiaktiivisuuden takia, vaikka saostus Cu 40 g/l -pitoisuudella onnistuukin. Matalampi pitoisuus ts. myös aktiivisuus saattaa hidastaa pH:n nousunopeutta ja kokeet onnistua siten paremmin ilman happolisäyksiä. Hiukan suurempi, n. 45–50 g/l kuparipitoisuus, saattaa olla mahdollista liuoskierron sekoituksen ja matalamman lämpötilan avulla.

LÄHDELUETTELO

- Arderiu, J. O. G., Zamora, M. G. and Alvarez, F. E. (2000). High-conductivity copper microalloys obtained by conventional continuous or semi-continuous casting. Patentti U.S. 6,103,188 (09/262,709). La Farga Lacambra, S.A. Spain. 15.8.2000. www.patentgenius.com/patent/6103188.html
- Aromaa, J., Ed. (2000). Materiaalien sähkökemian. Espoo, Teknillisen korkeakoulun materiaaliteknikan ja metallurgian julkaisuja. TKK-MK-102.
- Aromaa, J. (2007). Electrowinning of Metals. Encyclopedia of Electrochemistry, Electrochemical Engineering. Bard, A. J., Stratmann, M., Macdonald, D. D. and Schmuki, P., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Volume 5, Weinheim, s. 159 - 223.
- Baltazar, V., Claessens, P. L., Thiriar, J. and Lapierre, J. F. (1989). Reducing silver losses in cathodes during copper electrorefining. Extraction Metallurgy '89, The institution of Mining and Metallurgy, Symposium London, s. 939-951.
- Biswas, A. G., Davenport, W. G., King, M. and Schlesinger, M. (2002). Extractive Metallurgy of Copper. Oxford, Elsevier Science Ltd., s. 432.
- Bouzek, K., Paidar, M. and Rousar, I. (1999). "Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns". Journal of Applied Electrochemistry (29), s. 611-617.
- Brüning, H., Hericy, J. L. and Lücke, K. (1985). "Production of Ultra High Purity Copper by Nitrate Electrolysis and Floating Zone Melting I - II". Ann. Chim. Fr. 10, s. 121-133 & 521-533.
- Carreau, V., Maitrejean, S., Verdier, M. and Bréchet, Y. (2007). "Evolution of Cu microstructure and resistivity during thermal treatment of damascene line: influence of line width and temperature". Microelectronic Engineering 84 (11), s. 2723-2728.
- Debye, P. and Hückel, E. (1923). "The Theory of Electrolytes I. Lowering of freezing point and related phenomena". Physikalische Zeitschrift 24, s. 185-206.
- Dehoff, R. (2006). Thermodynamics in Materials Science 2nd Edition, Taylor & Francis Group, LLC, s.
- Ekström, G. (1990). Lärobok i Elektrolitisk och Kemisk Ytbehandling. Falköping, Sveriges Galvanotekniska Förening. Ytforum Förlags AB, s. 500.

- Epron, F., Gauthard, F. and Barbier, J. (2003). "Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition". *Journal of Catalysis* 220, s. 182-191.
- Feng, H. P., Lin, J. Y., Cheng, M. Y., Wang, Y. Y. and Wan, C. C. (2008). "Behaviour of Copper Removal by CMP and Its Correlation to Deposit Structure and Impurity Content". *Journal of The Electrochemical Society* 155 (1), s. H21-H25.
- Filimonov, E. V. and Scherbakov, A. I. (2001). "The Effect of Products of Nitrate Ion Reduction on the Kinetics of Electrode reactions on Stainless Steel". *Protection of Metals* 37 (6), s. 539-542.
- Filimonov, E. V. and Shcherbakov, A. I. (2004). "Catalytic Effect of Copper Ions on Nitrate Reduction". *Protection of Metals* 40 (3), s. 304-309.
- Forsén, O., Knuutila, K. and Pehkonen, A. (1985). "The Role of Organic Additives and Sulfur Impurities During Electrorefining and Casting of Copper". *Jernkontorets Forskning D* 570, s. 59.
- Grenthe, I., Wanner, H. and Östhols, E. (2000). "Guidelines for the Extrapolation to Zero Ionic Strength, TDB-2". OECD Nuclear Energy Agency, s.
- Hebert, K. R., Adhikari, S. and Houser, J. E. (2005). "Chemical Mechanism of Suppression of Copper Electrodeposition by Polyethylene glycol". *Journal of The Electrochemical Society* 152 (5), s. C324-C329.
- Heikkilä, J., Huttu, M.-T., Kivelä, T., Salomaa, I., Surakka, M.-L. and Uimonen, I. (1991). *Tekniikka & Ympäristötieto 3: Typen oksidit jätekaasuissa, Opetushallitus*, s.
- Hoffmann, J. E. (2004). "The Purification of Copper Refinery Electrolyte". *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 56 (7), s. 30-33.
- Hope, G. A. and Woods, R. (2004). "Transient Adsorption of Sulfate Ions during Copper Electrodeposition". *Journal of The Electrochemical Society* 151 (9), s. C550-C553.
- Kardokus, J. K., Wu, C. T., Parfeniuk, C. L. and Buehler, J. E. (2005). Methods of forming copper-containing sputtering targets. Patentti U.S. US 6,858,102 B1 Honeywell International Inc. 22.2.2005.
www.freepatentsonline.com/6858102.html
- Kato, M. (1991). High conductivity copper alloys with excellent workability and heat resistance. Patentti Japan 5,077,005 (486,029). Nippon Mining Co. Ltd. Tokio. 31.12.1991. www.freepatentsonline.com/5077005.html

- Kato, M. (1995). "The Production of Ultrahigh-Purity Copper for Advanced Applications". JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 47 (12), s. 44-46.
- Kim, D. S. and Choi, J. Y. (2003). "Production of ultrahigh purity copper using waste copper nitrate solution". Journal of Hazardous Materials (B 99), s. 147-158.
- Kim, N.-H., Kim, S.-Y., Lee, W.-S. and Chang, E.-G. (2007). "Electromigration characteristics in dual-damascene copper interconnects by difference of via structures". Microelectronic Engineering 84 (11), s. 2663-2668.
- Kyriacou, G. and Polatides, C. (2005). "Electrochemical reduction of nitrate ion on various cathodes - reaction kinetics on bronze cathode". Journal of Applied Electrochemistry (35), s. 421-427.
- Liu, W. L., Chen, W. J., Tsai, T. K., Hsieh, S. H. and Liu, C. M. (2006). "Effect of tin-doped indium oxide film thickness on the diffusion barrier between silicon and copper". Thin Solid Films 515, s. 2387-2392.
- Martin, S. and Nebeker, N. (1998). Polyacrylic acid additives for copper electrorefining and electrowinning. Patentti U.S. 5,733,429 (711,784). Enthone-OMI, Inc. www.freepatentsonline.com/5733429.html
- Masaki, M. and Masaharu, I. (2005). High-purity electrolytic copper and its production method. Patentti Japan JP2005307343 (JP20050069752). Mitsubishi Materials Corp. 4.11.2005.
<http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=JP2005307343&F=8>
- Mockrin, I. and Hobin, M. A. (1977). Recovery of copper from waste nitrate liquors by electrolysis. Patentti U.S. 4,033,838 Kawecki Beryco Industries, Inc. 5.7.1977. www.freepatentsonline.com/4033838.html
- Moreau, S., Maitrejean, S. and G.Passebard (2007). "Fatigue of damascene copper lines under cyclic electrical loading". Microelectronic Engineering 84 (11), s. 2658-2662.
- Morrissey, D. (2004). Method of electrodepositing copper. Patentti U.S. (09/976,421). Shipley Company, L.L.C. 20.1.2004.
www.freepatentsonline.com/6679983.html
- Ogata, T., Kato, M., Kawasumi, Y., Tominaga, C. and Tanaka, K. (1989). Method for producing high purity electrolytic copper. Patentti U.S. 4,874,436 (237,492). Nippon Mining Co. Ltd. Tokio. 17.10.1989.
www.freepatentsonline.com/4874436.html
- Ohmori, T., El-deab, M. S. and Osawa, M. (1998). "Electroreduction of nitrate ion to nitrite and ammonia on a gold electrode in acidic and basic sodium and

- cesium nitrate solutions". Journal of Electroanalytical Chemistry 470, s. 46-52.
- Ojebuoboh, F. and Michels, H. T. (2004). High-Purity copper for semiconductor applications. Copper 2003 - Cobre 2003; Fifth International Conference Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Santiago, Chile, s. 517-530.
- Pavate, V., Ramaswami, S., Abburi, M. and Narasimhan, M. (2000). Copper target for sputter deposition. Patentti U.S 6,139,701 (09/272,974). Applied Materials Inc, Santa Clara Calif. 31.10.2000.
www.patentstorm.us/patents/6139701.html
- Polatides, C., Dortsiou, M. and Kyriacou, G. (2005). "Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis". Electrochimica Acta (50), s. 5237-5241.
- Saarnivuo, T. (2006). Diplomityö. Ultrapuhtaan kuparin valmistaminen sulfaattiliuoksista. Korroosio ja sähkökemian, Teknillinen korkeakoulu, Espoo. s.89.
- Santala, M. (2005). Diplomityö. Eräiden elektrolyytin epäpuhtauksien vaikutus katodikuparin laatuun. Turun Yliopisto, Epäorgaanisen kemian laboratorio, Turku. s.98.
- Shindo, Y. and Takemoto, K. (2005). Ultrahigh-purity copper and process for producing the same. Patentti Japan WO/2005/073434 (PCT/JP2005/000015). Nippon mining & metals Co., Ltd. Tokyo. 11.8.2005.
www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?IA=WO2005073434&DISPLAY=STATUS
- Shriver, D. F. and Atkins, P. W. (1999). Inorganic Chemistry 3rd edition. Oxford, Oxford University Press, s. 763.
- Stelter, M., Bombach, H. and Nesterov, N. (2002). "Using Polyethylene Glycols as Alternative Inhibitors in Copper Electrorefining". JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 54 (4), s. 32-36.
- Takahashi, K. and Kano, O. (2002). High-purity copper sputtering targets and thin films. Patentti U.S. 6451135 Japan Energy Corporation. 17.9.2002.
www.patentstorm.us/patents/6451135.html
- Wang, K., Horsfall, A., Cuthbertson, A., Bull, S. and O'Neill, A. (2007). "Comparative study of novel barrier layers in ULSI copper interconnects". Microelectronic Engineering 84 (11), s. 2486-2490.
- Vazquez-Arenas, J., Vázquez, G., Meléndez, A. M. and Gonzáles, I. (2007). "The Effect of the Cu²⁺/Cu⁺ Step on Copper Electrocrystallization in Acid

Noncomplexing Electrolytes". Journal of The Electrochemical Society 154 (9), s. D473-D481.

Vitz, E. and McCarty, C. G. (2006). "pH Paradoxes: Demonstrating That it is Not true That $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ ". Journal of Chemical Education 83 (5), s. 752-756.

Vooyoys, A. C. A. d., Santen, R. A. v. and Veen, J. A. R. v. (2000). "Electrocatalytic reduction of NO_3^- on palladium/copper electrodes". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (154), s. 203-215.

Yeong, B. J., Hwan, C. Y., Pil, H. H., Hyo, J. S., Hui, L. G., Ju, O. Y. and Dong, S. J. (2001). Apparatus for electrolyzing high purity electrolytic copper cathode. Patentti Korea (KR20000013317 20000316). Korea Inst. Science Technology.
<http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=KR20010091517&F=0&QPN=KR20010091517>

Zamanzade, M., Shahrabi, T. and Gharacheh, E. A. (2007). "Application of Taguchi method for the characterization of calcareous deposits formed by pulse cathodic protection". Materials and Corrosion 58 (9), s. 710-715.

Internet

ASTM, American Society for Testing Materials, www.astm.org, lainattu 1.10.2007.

ICSG, International Copper Study Group, forecast 2007-2008 press release 2.10.2007, www.icsg.org/home.htm, lainattu 15.10.2007.

Ilmatieteen laitos, Ilmanlaadun alustava arviointi Suomessa Rikkidioksidi, Typen oksidit, PM10 ja Lyijy 2001, <http://www.fmi.fi/kuvat/arviointi1.pdf>, lainattu 25.11.2007.

Lethbridgen yliopisto, 2007, <http://classes.uleth.ca/200301/chem2810a/lecture21.pdf>, lainattu 11.9.2007.

LME London Metal Exchange, www.lme.co.uk, copper pricing, The London Metal Exchange Limited 2003 – 2007, lainattu 12.11.2007.

Luvata konserni 2007, www.luvata.com, lainattu 2.11.2007

MaTeck Material-Technologie & Kristalle GmbH, www.mateck.de, lainattu 25.10.2007.

Metals.about.com, 2007, Sputtering target suppliers, http://metals.about.com/od/sputteringtargets/Sputtering_Target_Suppliers.htm, lainattu 25.10.2007.

Proessori lehti, Prosessiteknikkaa 32 ja 22 nanometrille, julkaisija Veijo Hänninen
30.1.2006, www.proessori.fi/uutiset/uutinen.asp?id=48242, lainattu 10.11.2007.

Proessori lehti, Intel esitteli 45 nm -proessorit, julkaisija Samuli Kotilainen
13.11.2007, www.proessori.fi/uutiset/uutinen.asp?id=51168, lainattu 15.11.2007.

Radiometer-analytical, 2007 pH teoria opas, http://www.radiometer-analytical.com/all_resource_centre.asp?code=112&s=gofi, lainattu 7.9.2007.

LIITTEET

LIITE 1. Aktiiviset ASTM spesifikaatiot ja –luokittelut kupariyhdisteille

ACTIVE STANDARD: ASTM B115-00 (2004) Standard Specification for Electrolytic Copper Cathode

1. Scope

1.1 *This specification* establishes the *requirements* for electrolytic copper cathode; electrorefined and electrowon.

1.2 The values stated in inch-pound units are the standard. The values given in parentheses are mathematical conversions to SI units that are provided for information only and are not considered standard.

Note 1

Cathode produced to this specification *corresponds* to the designation "Cath" as defined in *Classification B 224* and may be used to produce all other coppers listed in *Classification B 224* that are normally produced from "Cath" copper.

Note 2

Grade 1 cathode conforms to the chemical compositional requirements of Copper UNS No. C11040, except for oxygen, and is suitable for the manufacture of wire rod as designated in Specification B 49.

ACTIVE STANDARD: ASTM B170-99 (2004) Standard Specification for Oxygen-Free Electrolytic Copper—Refinery Shapes

1. Scope

1.1 This *specification* establishes *the requirements* for two grades of oxygen-free electrolytic copper wire bars, billets, and cakes produced without the use of metallic or metaloidal deoxidizers.

1.2 Oxygen-free copper, as described herein, is defined as copper containing oxygen not in excess of 0.0010 % (10 ppm).

1.2.1 Grade 1 copper (UNS C10100) *corresponds* to the designation *OFE in Classification B 224*.

1.2.2 Grade 2 copper (UNS C10200) *corresponds* to the designation *OF in Classification B 224*.

1.2.3 Grade 2 copper may be used to produce OFS designation coppers corresponding to UNS C10400, C10500, and C10700.

1.3 Although this specification includes certain UNS designations as described in Practice E 527, these designations are for cross reference only and are not specification requirements. In case of conflict, Specification B 170 shall govern.

1.4 The values stated in inch-pound units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only, except for analytical measurements where SI units are the norm.

ACTIVE STANDARD: ASTM F68-05 Standard Specification for Oxygen-Free Copper in Wrought Forms for Electron Devices

1. Scope

1.1 *This specification* establishes *the requirements* for wrought and fabricated shapes made from Copper UNS No. C10100, *conforming* to the *chemical requirements of Specification B 170*, Grade 1, and suitable for use in electron devices.

1.2 The requirements of this specification are in addition to those prescribed in the following product specifications appropriate to the material being ordered: B 1, B 2, B 75, B 75M, B 152/B 152M, B 170, B 187/B 187M, B 272, and B 372. In case of conflict, however, this specification shall take precedence.

1.3 The inch-pound units are the standard for this specification except for grain sizes which are in metric units. Metric values given in parentheses are for information only.

ACTIVE STANDARD: ASTM B224-04 Standard Classification of Coppers

Huom. Vaikka tämä standardi onkin vain nimeämistä/luokittelua tyypiltään, pitää huomioida tähän standardiin määräävät viittaukset B170, B115 ja F68 -standardeissa.

B224 on Tärkein ASTM -luokittelu standardi epäpuhtauksille, johon viitataan muissa standardeissa.

1. Scope

1.1 This is a classification of the various types of copper currently available in refinery shapes and wrought products in commercial quantities. It is not a specification for the various types of copper.

1.2 In this classification, use is made of the standard copper designations in use by the copper industry.

1.3 Although this classification includes certain UNS designations as described in Practice E 527, these designations are for cross-reference only and are not requirements. Therefore, in case of conflict, this ASTM classification shall govern.

1.4 This classification does not attempt to differentiate between all compositions that could be termed either coppers or copper-base alloys, but in conformance with general usage in the trade, includes those coppers in which the copper is specified as 99.85 % or more, silver being counted as copper.

Note 1—Coppers may contain small amounts of certain elements intentionally permitted to impart specific properties, without excessively lowering electrical conductivity. The total copper plus specific permitted elements is usually specified as 99.85 % or more. These intentionally permitted elements normally include, but are not limited to, arsenic, cadmium, chromium, lead, magnesium, silver, sulfur, tellurium, tin, zinc, and zirconium, plus deoxidizers, up to specific levels adopted by the International Standards Organization.

ACTIVE STANDARD: ASTM B187/B187M-06 Standard Specification for Copper, Bus Bar, Rod, and Shapes and General Purpose Rod, Bar, and Shapes

1. Scope

1.1 This specification establishes the requirements for copper conductor bar, rod, and shapes for electrical (bus) applications and rod, bar, and shapes for general applications.

1.1.1 The products for electrical (bus) applications shall be made from the following coppers: Standardissa

The product may be furnished from any copper listed unless otherwise specified in the contract or purchase order.

1.2 The product for general applications shall be made from any of the coppers in or the following coppers: Standardissa.

1.2.1 The product may be furnished from any copper listed above unless otherwise specified in the contract or purchase order. Other coppers may be used upon agreement between supplier and purchaser.

1.3 Units - The values stated in either inch-pound units or in SI units are to be regarded separately as the standard. Within the text, the SI units are shown in brackets. The values stated in each system are not exact equivalents; therefore, each system shall be used independently of the other. Combining values from the two systems may result in nonconformance with the specification.

LIITE 2. Tärkeimmät suomalais-eurooppalaiset standardit

STM-luokituksia vastaavat tärkeimmät SFS-EN standardit:

SFS-EN 1978 Kupari ja kupariseokset. Kuparikatodit 1998. 1. painos
(Voimaansaattamisilmoitus)

SFS-EN 13604 Kupari ja kupariseokset. Elektroniikka-, puolijohde- ja tyhjösovelluksissa käytettävät sähköä hyvin johtavat kuparituotteet 2002. 1. p.

Ja puhtaimpien eurooppalaisten kuparilaatujen osalta koko SFS 47-3 kirjaosio.

SFS-käsikirjat 47-1/3 "Kupari ja kupariseokset"

"Eurooppalaisia kupari- ja kupariseostuotteita koskevia standardeja on valmistunut viime vuosina runsaasti ja suuri osa niistä on julkaistu suomenkielisinä käännöksinä, uusimpina sähkötekniiseen käyttöön tarkoitettujen kuparituotteiden standardit. Myös lähes kaikki kuparia koskevat kansalliset SFS-standardit ovat kumoutuneet uudistuneen sarjan myötä."

Vuonna 1999 ilmestynyt SFS-standardikäsikirja 47 *"Kupari- ja kupariseokset. Yleis-, tuote-, aine- ja testausstandardit"* on päätetty uusittu ja jaettu kolmeen osaan. Uudet käsikirjat sisältävät tärkeimmät voimassaolevat kupari- ja kupariseostuotteita koskevat SFS-EN ja SFS-ISO-standardit. Käsikirjoissa julkaistavia standardeja on yhteensä 47, kokonaissivumäärän ollessa yli 1000.

LIITE 3. ASTM UNS nimeämisstandardi muokkausseoksille

ACTIVE STANDARD: ASTM R0026-01 Standard Designations for wrought and cast copper and copper alloys

ASTM (American Standard for Testing Materials) Database Results

Standard Designation for wrought alloys:

UNS C10100--C12099

Last Updated: Oct 14, 2007

Composition, percent maximum, unless shown as a range or a minimum.

Copper No.	Designation	Description	Cu (incl Ag)	Ag		As	Sb	P	Te	Other Named Elements
				% <i>Min</i>	Troy oz <i>Min</i>					
C10100⁽¹⁾	OFE	Oxygen-Free- Electronic	99.99min⁽³⁾	--	--	.0005	.0004	.0003	.0002	⁽²⁾ .0005 Oxygen
C10200 ⁽¹⁾	OF	Oxygen-Free	99.95min	--	--	--	--	--	--	.0010 Oxygen
C10300	OFXLP xtralow phos.	Oxygen-Free Copper	99.95min ⁽⁴⁾	--	--	--	--	.001- .005	--	--
C10400 ⁽¹⁾	OFS	Oxygen-Free with Ag	99.95min	.027	8.	--	--	--	--	.0010 Oxygen
C10500 ⁽¹⁾	OFS	Oxygen-Free with Ag	99.95min	.034	10.	--	--	--	--	.0010 Oxygen
C10700 ⁽¹⁾	OFS	Oxygen-Free with Ag	99.95min	.085	25.	--	--	--	--	.0010 Oxygen
C10800	OFLP	-----	99.95min ⁽⁴⁾	--	--	--	--	.005- .012	--	--
C10910 ⁽¹⁾	--	-----	99.95min	--	--	--	--	--	--	.005 Oxygen
C10920	--	-----	99.90min	--	--	--	--	--	--	.02 Oxygen
C10930	--	-----	99.90min	.044	13.	--	--	--	--	.02 Oxygen
C10940	--	-----	99.90min	.085	25.	--	--	--	--	.02 Oxygen
C11000 ⁽¹⁾	ETP	Electrolytic Tough Pitch	99.90min	--	--	--	--	--	--	⁽⁵⁾ -
C11010 ⁽¹⁾	RHC	Remelted High Conductivity	99.90min	--	--	--	--	--	--	⁽⁵⁾
C11020 ⁽¹⁾	FRHC	Fire-Refined High Conductivity	99.90min	--	--	--	--	--	--	⁽⁵⁾
C11030 ⁽¹⁾	CRTP	Chemically Refined Tough Pitch	99.90min	--	--	--	--	--	--	⁽⁵⁾
C11040 ⁽¹⁾	--	-----	99.90min	--	--	.0005	.0004	--	.0002	⁽⁶⁾
C11045	ETP	ETP	99.90min	--	--	.0005	.0004	--	.0002	⁽⁷⁾
C11100 ⁽¹⁾	ETP	Electronic	99.90min	--	--	--	--	--	--	⁽⁸⁾

		Tough Pitch, Anneal Resistant								-
C11300 ⁽¹⁾	STP	Tough Pitch with Ag	99.90min	.027	8.	--	--	--	--	(5)
C11400 ⁽¹⁾	STP	Tough Pitch with Ag	99.90min	.034	10.	--	--	--	--	(5)
C11500 ⁽¹⁾	STP	Tough Pitch with Ag	99.90min	.054	16.	--	--	--	--	(5)
C11600 ⁽¹⁾	STP	Tough Pitch with Ag	99.90min	.085	25.	--	--	--	--	(5)
C11700	--	-----	99.9min ⁽⁹⁾	--	--	--	--	.04	--	.004-.02 B
C12000	DLP	Phosphorus- Deoxidized, Low Residual P	99.90min	--	--	--	--	.004- .012	--	--

Merkintä: "--“ Riippuen käyttökohteesta ja valmistusmenetelmästä (=eri standardeista)

(1): This is a high conductivity copper which has, in the annealed condition a minimum conductivity of 100% IACS except for Alloy *C10100 which has a minimum conductivity of 101% IACS*.

(2): The following additional impurity *maximum limits* shall apply: Bi, 1ppm (.0001%); Cd, 1ppm (.0001%); Fe, 10ppm (.0010%); Pb, 5ppm (.0005%); Mn, 0.5ppm (.00005%); Ni, 10ppm (.0010%); Se, 3ppm (.0003%); Ag, 25ppm(.0025%); S, 15ppm (.0015%); Sn, 2ppm (.0002%); Zn, 1ppm (.0001%).

(3): Cu is determined by the difference between the impurity total and 100%. The Cu value is exclusive of Ag.

(4): Includes P.

(5): Oxygen and trace elements may vary depending on the process.

(6): The following additional maximum limits shall apply: Se, 2ppm (.0002%); Bi, 1.0ppm (.00010%); Group Total, Te + Se +Bi, 3ppm(.0003%). Sn, 5ppm (.0005%); Pb, 5ppm (.0005%); Fe, 10ppm (.0010%); Ni, 10ppm (.0010%), S, 15ppm (.0015%); Ag, 25ppm (.0025%); Oxygen, 100-650ppm (.010-.065%). The total maximum allowable of 65ppm(.0065%) does not include oxygen.

(7): These total maximum limits shall apply; Se 2ppm(.0002%); Bi .5ppm (.00005%); Sn 5 ppm (.0005%); Pb 5ppm (.0005%); Fe 10 ppm (.0010%); Ni 10ppm (.0010%); S 15 ppm (.0015%); Ag 25 ppm (.0025%); Oxygen 125 - 600ppm.

(8): Small amounts of Cd or other elements may be added by agreement to improve the resistance to softening at elevated temperatures.

(9): Includes B + P.

1. Scope

1.1 The Unified Numbering System (UNS) is the accepted *alloy designation* system in North America for WROUGHT and CAST COPPER and COPPER alloy products. *The designation system* is an orderly method of defining and identifying CUPPERs and COPPER ALLOYS; it is *not a specification*.

1.2 *New designations are assigned* as new CUPPERs and COPPER ALLOYS come into commercial use, and designations are discontinued when an alloy composition ceases to be used commercially. *Anyone may request changes in the list*.

1.3 *New designations are assigned* if a COPPER or COPPER alloy meets three criteria:

- The complete chemical composition is disclosed
- The COPPER or COPPER alloy *is in commercial* use *or is proposed* for commercial use.
- The composition does not fall *within the limits* of any designated composition already in the list.

LIITE 4. Kuparinitraattisuolan keskiaktiivisuuskertoimen molaalisuuden suhteen vesiliuoksessa T = 25 °C

Recommended values for the mean activity γ and osmotic ϕ coefficients of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in H_2O at 25°C

$m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	γ	ϕ	a_w	$\Delta G_{\text{ex}}/\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
0.001	0.8885	0.9623	0.999948	— 1
.002	.8508	.9493	.999897	— 2
.003	.8245	.9403	.999848	— 3
.004	.8039	.9332	.999798	— 5
.005	.7869	.9274	.999749	— 6
.006	.7724	.9224	.999701	— 8
.007	.7596	.9180	.999653	— 10
.008	.7483	.9142	.999605	— 12
.009	.7380	.9107	.999557	— 14
.010	.7287	.9076	.999510	— 17
.020	.6643	.8865	.999042	— 44
.030	.6254	.8745	.998583	— 77
.040	.5978	.8667	.998128	— 113
.050	.5768	.8613	.997675	— 153
.060	.5600	.8574	.997224	— 195
.070	.5461	.8545	.996772	— 239
.080	.5344	.8524	.996321	— 285
.090	.5244	.8509	.995870	— 332
.100	.5156	.8499	.995417	— 381
.200	.4656	.8521	.990831	— 917
.300	.4445	.8637	.986094	— 1505
.400	.4347	.8787	.981183	— 2117
.500	.4311	.8955	.976091	— 2740
.600	.4314	.9136	.970808	— 3366
.700	.4344	.9326	.965331	— 3989
.800	.4397	.9525	.959654	— 4605
.900	.4469	.9730	.953775	— 5210
1.000	.4556	.9941	.947690	— 5802
1.250	.4836	1.0492	.931570	— 7211
1.500	.5197	1.1071	.914158	— 8496
1.750	.5636	1.1671	.895488	— 9639
2.000	.6154	1.2287	.875624	— 10624
2.250	.6756	1.2915	.854659	— 11441
2.500	.7447	1.3549	.832709	— 12080
2.750	.8234	1.4186	.809906	— 12535
3.000	.9123	1.4820	.786395	— 12801
3.250	1.0124	1.5450	.762328	— 12875
3.500	1.1242	1.6071	.737860	— 12755

Missä,

$$\gamma = (\gamma_+^{v_+} * \gamma_-^{v_-})^{1/(v_++v_-)} \quad (\text{molaalinen keskiaktiivisuuskertoimen})$$

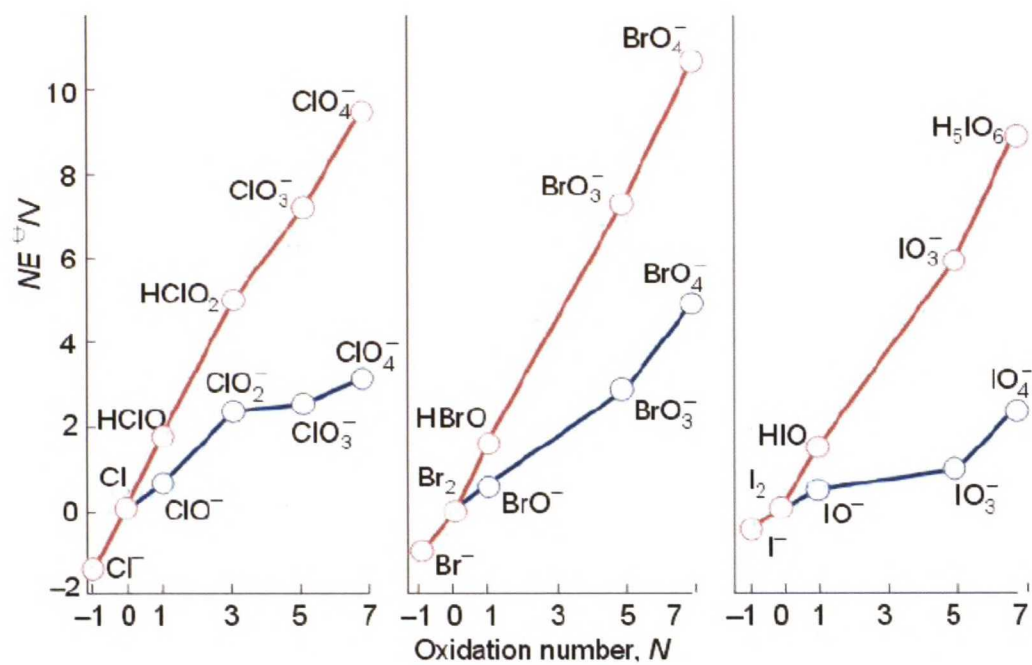
γ_+, γ_- ionien aktiivisuuskertoimet

v_+, v_- stokiometriset kertoimet elektrolyytin dissosiaatiolle v_+ kationiksi ja v_- anioniksi

LIITE 5. Kloorin, Bromin ja Jodin Frost –diagrammit

Punainen hapan (pH = 0) ympäristö.

Sininen emäksinen (pH = 14) ympäristö



LIITE 6. Liuosanalyyssien tulokset (anodiliejun ja elektrolyytin analysit)

- 095M

Määritys ICP-MS-tekniikalla
- 095P

Määritys ICP-AES-tekniikalla
- 11

Näytteen kuivaus <40°C:ssa
- 317

Fluorivety-typipihappoliuotus
- 317M

Monialkuainemääritys ICP-MS-tekniikalla

Laboratorion näytetunnus	Tilaaajan näytetunnus																
		Ag	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	
		mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M
L07134675	Koe 9 jälkeen, sakka	1500	108	5,32	4,77	1,00	<0,5	0,24	789	<0,05	0,55	37,8	525000	319	<10	4,03	

Laboratorion näytetunnus	Tilaaajan näytetunnus																
		Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Rb	Sb	Se	Sr	Th	Ti	Tl	U	V	Zn
		mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M	mg/kg 317M
L07134675	Koe 9 jälkeen, sakka	67,2	6,64	5,09	183	24,2	1,37	0,12	1,61	6,94	<0,2	<0,05	24,4	0,02	0,02	1,79	31,1

Liuosanalyysin tulokset	Laboratorion näytetunnus	Tilaajan näytetunnus	Ag µg/l 095M	Al µg/l 095M	As µg/l 095M	Ba µg/l 095M	Be µg/l 095M	Bi µg/l 095M	Cd µg/l 095M	Co µg/l 095M	Cr µg/l 095M	K mg/l 095M	Mn µg/l 095M	Mo µg/l 095M	Ni µg/l 095M	Pb µg/l 095M	Rb µg/l 095M
L07134668		Tislattu vesi	<0.02	<1	<0.05	<0.1	<0.5	<0.02	<0.02	<0.02	0,65	<0.1	<0.02	<0.02	<0.3	6,32	<0.01
L07134669		Koe 1 ennen Aldrich	163	<100	8,92	5,88	<10	3,95	<2	<2	<20	3,46	6,02	2,37	17,5	15,8	<1
L07134670		Koe 1 jälkeen	15,0	<100	17,2	20,4	<10	7,50	5,48	<2	119	4,91	23,1	2,21	78,8	24,8	<1
L07134671		Koe 4 jälkeen	56,6	<100	6,39	33,7	<10	9,56	<2	2,02	<20	7,72	11,5	<2	45,9	31,3	<1
L07134672		Koe 6 jälkeen	42,1	<100	<5	11,1	<10	2,96	<2	<2	<20	3,21	5,08	<2	24,5	12,7	<1
L07134673		Koe 9 jälkeen	112	<100	<5	14,0	<10	26,2	<2	<2	<20	2,73	7,04	<2	28,3	14,0	<1
L07134674		Koe 11 ennen VWR	21,8	322	<5	29,4	<10	458	<2	2,18	37,3	1,56	58,7	18,5	110	815	<1

Laboratorion näytetunnus	Tilaajan näytetunnus	Sb µg/l 095M	Se µg/l 095M	Sn µg/l 095M	Sr µg/l 095M	Th µg/l 095M	Ti µg/l 095M	Ti µg/l 095M	Tl µg/l 095M	U µg/l 095M	V µg/l 095M	Zn µg/l 095M	B mg/l 095P	Ca mg/l 095P	Cu mg/l 095P	Fe mg/l 095P	Li mg/l 095P
L07134668		Tislattu vesi	<0.1	<0.5	<0.05	<0.01	<0.5	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	2,49	<0.02	<0.1	0,011	<0.03	<0.005
L07134669		Koe 1 ennen Aldrich	3,87	<200	<20	<10	<1	<50	<1	<1	<5	136	<2	<10	41570	<3	<0.5
L07134670		Koe 1 jälkeen	8,24	<200	<20	<10	<1	<50	<1	<1	<5	165	<2	<10	42450	<3	<0.5
L07134671		Koe 4 jälkeen	8,18	<200	<20	<10	<1	<50	<1	<1	<5	375	<2	<10	162100	<3	<0.5
L07134672		Koe 6 jälkeen	4,43	<200	<20	<10	<1	<50	<1	<1	<5	170	<2	<10	44870	<3	<0.5
L07134673		Koe 9 jälkeen	4,06	<200	<20	<10	<1	<50	<1	<1	<5	256	<2	<10	47290	<3	<0.5
L07134674		Koe 11 ennen VWR	2,89	<200	<20	<10	<1	<50	<1	<1	<5	210	<2	<10	103200	<3	<0.5

Laboratorion näytetunnus	Tilaajan Näytetunnus	Mg mg/l 095P	Na mg/l 095P	P mg/l 095P	S mg/l 095P	Si mg/l 095P
L07134668		Tislattu vesi	<0.1	<0.2	<0.05	<0.06
L07134669		Koe 1 ennen Aldrich	<10	<20	<5	<6
L07134670		Koe 1 jälkeen	<10	<20	<5	<6
L07134671		Koe 4 jälkeen	<10	<20	<5	<6
L07134672		Koe 6 jälkeen	<10	<20	<5	<6
L07134673		Koe 9 jälkeen	<10	<20	<5	<6
L07134674		Koe 11 ennen VWR	<10	<20	<5	<6

LIITE 7. Elektrolyysikokeet
ryhmittäin

Koe	Cu [g/l]	^j [A/m2]	T [C]	E [V]	loppu	pH	pH	pH	t [h]	CE [%]	huom.	laatu (väri)
Ryhmä 1												
1	40	100	22	Alku 0,33	Loppu 0,30	Alku 1,7	Loppu/max 2,1		46	93	10cm x 14cm anodi	hyvä
5	40	100	22	0,35	0,21	1,7	2,2		96	86	uusi liuos	hyvä
16	40	100	22	0,42	0,37	1,6	2,8		45	--	5cm x 6cm anodi	huono
6	40	100	35	0,29	0,20	1,4	2,1		119	78	suod. liuos 5	hyvä
7	40	100	35	0,34	0,20	1,5	1,9		144	97	uusi liuos	hyvä
17	40	50	35	0,19	0,15	1,2	2,1		120	--	5cm x 6cm anodi	huono**
18	40	100	35	0,39	0,19	1,8	2,4		97	60	6,1cm x 14,5cm anodi	hu/oksiduulia
**lämpötila kävi +70C												
8	40	200	22	0,60	0,38	1,3	1,9		70	90	liuos 7	hyvä
9	40	200	22	0,57	0,42	1,4	2,4		46	56	liuos 6	hu
9.1	40	200	22	0,66	0,29	1,3	2,1		120	97	uusi liuos	hyvä
Ryhmä 2												
2	150	100	35	0,22	0,12	1,2	2,0		96	--		ehu
3	150	100	35	0,21	0,17	1,3	1,8		46	96	liuos 2	hu
4	150	100	22	0,23	0,21	1,3	1,9		48	--	liuos 3	hu
10	150	200	22	0,44	0,24	0,7	1,7		51	51	liuos 4	hu
11	100	100	22	0,23	0,15	1,2	2,3		93	64	uusi vwr -suola	hu
13	100	300	22	0,60	0,27	1,4	2,2		68	35	liuos 11	hu
15	100	200	22	0,41	0,19	0,8	2,7		114	25	liuos 13	hu
12	40+lisäaine	100	22	0,35	0,22	1,7	2,7		90	63	10mg/l +100mg/l	hu
14	40+lisäaine	100	22	0,36	0,20	1,2	2,9		115	51	10mg/l +100mg/l	hu

LIITE 8. Katodianalyysien tulokset ja parametrit

Koe	Cu [g/l]	j [A/m2]	T [C]	E [V]	E [V]	pH	pH	t [h]	CE [%]	Cu_cal%	laatu/ulkonäkö.
Boliden 4N anodi				Alku	loppu	Alku	loppu				
5	40	100	22	0,35	0,21	1,7	2,2	96	86	99,99836	hyvä
6	40	100	35	0,29	0,20	1,4	2,1	119	78	99,99827	hyvä
7	40	100	35	0,34	0,20	1,5	1,9	144	97	99,99934	hyvä
9.1	40	200	22	0,66	0,29	1,3	2,1	120	97	99,99929	dendriitit
9.1										99,99919	levy
13	100	300	22	0,60	0,27	1,4	2,2	68	35	99,99904	hu
18*	40	100	35	0,39	0,19	1,8	2,4	97	60	99,99888	hu/oksiduulia

* 2 katodia,
suodatinkangas ja
6,1cm x 14,5 cm
anodi, muissa
10cm x 14cm
anodi

LIITE 9. Tarkat epäpuhtauspitoisuudet katodinäytteissä

Outokumpu Research Oy
Matti Santala
Kuparitie 10 PL 69
28101 PORI

Lähettiläjä:
Seos: ORC
KATODI

Vuosi / vrk: 2007 / 288

	TESTI5	Tarkkuus	TESTI6	Tarkkuus	TESTI7	Tarkkuus	Yksikkö
Cu_cal	99,99827 1)	0,00020	99,99934 1)	0,00020	99,99929 1)	0,00020	%
Ag	5,42 3)	0,46	2,62 3)	0,40	2,64 3)	0,40	ppm
Al	< 0,080 3)	0,080	< 0,080 3)	0,080	< 0,080 3)	0,080	ppm
As	1,96 2)	0,17	0,132 2)	0,019	0,032 2)	0,011	ppm
Bi	0,0590 2)	0,0056	0,0100 2)	0,0026	0,0060 2)	0,0024	ppm
Cd	0,0030 2)	0,0030	< 0,0030 2)	0,0030	< 0,0030 2)	0,0030	ppm
Co	< 0,050 2)	0,050	< 0,050 2)	0,050	< 0,050 2)	0,050	ppm
Cr	0,200 3)	0,053	0,170 3)	0,053	0,200 3)	0,053	ppm
Fe	0,69 3)	0,21	0,42 3)	0,21	0,48 3)	0,21	ppm
Hg	< 0,50 3)	0,50	< 0,50 3)	0,50	< 0,50 3)	0,50	ppm
Mn	< 0,11 3)	0,11	< 0,11 3)	0,11	< 0,11 3)	0,11	ppm
Ni	1,27 3)	0,22	0,76 3)	0,21	1,63 3)	0,22	ppm
P	5,01 3)	0,52	0,49 3)	0,32	0,40 3)	0,32	ppm
Pb	0,037 2)	0,020	0,020 2)	0,018	0,022 2)	0,019	ppm
S	1,71 3)	0,29	1,37 3)	0,27	1,10 3)	0,26	ppm
Sb	0,272 2)	0,034	0,0060 2)	0,0047	< 0,0040 2)	0,0040	ppm
Se	0,10 2)	0,10	< 0,094 2)	0,094	< 0,094 2)	0,094	ppm
Si	0,27 3)	0,20	0,28 3)	0,20	0,27 3)	0,20	ppm
Sn	0,034 2)	0,011	0,0240 2)	0,0097	< 0,0070 2)	0,0070	ppm
Te	0,042 2)	0,014	< 0,011 2)	0,011	< 0,011 2)	0,011	ppm
Zn	< 0,14 2)	0,14	< 0,14 2)	0,14	< 0,14 2)	0,14	ppm
S1	0,20 1)	0,11	0,051 1)	0,051	0,042 1)	0,042	ppm
S2	7,44 1)	0,56	0,80 1)	0,34	0,63 1)	0,34	ppm
S3	2,34 1)	0,40	1,52 1)	0,39	2,43 1)	0,40	ppm
S4	0,14 1)	0,11	0,041 1)	0,041	0,036 1)	0,036	ppm
S5	9,81 1)	0,71	2,76 1)	0,54	2,37 1)	0,53	ppm
S6	10,38 1)	0,73	2,97 1)	0,56	2,59 1)	0,55	ppm

Maarittysulokset pätevät vain mitatuille näytteille.
Tutkimustodistuksen saa kopioida vain kokonaisuudessaan.

Menetelmät: 1) Laskennallinen
3) Spectro M8 (S-OES) 2) HR - Massaspektrometri

	ANODI	Tarkkuus	T9.1/DENOR	Tarkkuus	T9.1/PALA	Tarkkuus	TESTI/13	Tarkkuus	Yksikkö
Cu cal	99.99836 1)	0.00022	99.99919 1)	0.00021	99.99904 1)	0.00021	99.99888 1)	0.00021	%
Ag	10.07 3)	0.55	1.883 2)		5.31 3)	0.45	0.843 2)		ppm
Al	< 0.080 3)	0.080	< 0.080 3)	0.080	0.130 3)	0.082	< 0.080 3)	0.080	ppm
As	0.183 2)	0.023	0.119 2)	0.018	0.078 2)	0.010	0.120 2)	0.018	ppm
Bi	0.0180 2)	0.0031	0.0100 2)	0.0026	0.0100 2)	0.0026	6.19 3)	0.35	ppm
Cd	< 0.0030 2)	0.0030	< 0.0030 2)	0.0030	< 0.0030 2)	0.0030	< 0.0030 2)	0.0030	ppm
Co	< 0.050 2)	0.050	< 0.050 2)	0.050	< 0.050 2)	0.050	< 0.050 2)	0.050	ppm
Cr	0.090 3)	0.051	0.110 3)	0.052	0.320 3)	0.055	0.160 3)	0.052	ppm
Fe	< 0.50 3)	0.20	< 0.20 3)	0.20	0.91 3)	0.21	0.87 3)	0.21	ppm
Hg	< 0.50 3)	0.50	< 0.50 3)	0.50	< 0.50 3)	0.50	< 0.50 3)	0.50	ppm
Mn	< 0.11 3)	0.11	0.12 3)	0.11	< 0.11 3)	0.11	< 0.11 3)	0.11	ppm
Ni	0.52 3)	0.21	0.48 3)	0.21	0.58 3)	0.21	0.86 3)	0.21	ppm
P	0.53 3)	0.32	1.06 3)	0.35	1.31 3)	0.36	0.65 3)	0.33	ppm
Pb	0.160 2)	0.028	< 0.017 2)	0.017	< 0.017 2)	0.017	0.030 2)	0.019	ppm
S	3.79 3)	0.40	2.81 3)	0.35	0.25 3)	0.21	0.29 3)	0.22	ppm
Sb	0.0200 2)	0.0062	0.0070 2)	0.0048	0.0080 2)	0.0049	0.0540 2)	0.0099	ppm
Se	0.12 2)	0.11	< 0.094 2)	0.094	< 0.094 2)	0.094	< 0.094 2)	0.094	ppm
Si	< 0.20 3)	0.20	0.34 3)	0.21	0.22 3)	0.20	< 0.20 3)	0.20	ppm
Sn	0.043 2)	0.012	0.0190 2)	0.0091	0.0170 2)	0.0089	0.0230 2)	0.0096	ppm
Te	0.020 2)	0.012	< 0.011 2)	0.011	< 0.011 2)	0.011	0.016 2)	0.012	ppm
Zn	< 0.14 2)	0.14	< 0.14 2)	0.14	< 0.14 2)	0.14	< 0.14 2)	0.14	ppm
S1	0.16 1)	0.11	0.058 1)	0.058	0.07 1)	0.07	6.25 1)	0.36	ppm
S2	0.90 1)	0.35	1.42 1)	0.37	1.67 1)	0.38	1.05 1)	0.35	ppm
S3	0.64 1)	0.38	1.07 1)	0.39	1.78 1)	0.39	1.89 1)	0.39	ppm
S4	0.14 1)	0.11	0.048 1)	0.048	0.06 1)	0.06	0.061 1)	0.061	ppm
S5	4.70 1)	0.62	4.60 1)	0.60	2.83 1)	0.54	2.11 1)	0.52	ppm
S6	5.01 1)	0.63	4.93 1)	0.62	3.31 1)	0.56	2.47 1)	0.54	ppm

Määritystulokset pätevät vain mitatuille näytteille.
 Tutkimustodistuksen saa kopioida vain kokonaisuudessaan.

Menetelmät:

1) Laskennallinen
 2) HR - Massaspektrometri
 3) Spectro M8 (S-OES)

Cu_cal	18A	Tarkkuus	18B	Tarkkuus	Yksikö
Ag	99.99784 1)	0.00021	99.99705 1)	0.00022	%
Al	7.20 3)	0.49	7.24 3)	0.49	ppm
As	< 0.080 3)	0.080	< 0.080 3)	0.080	ppm
Bi	0.987 2)	0.089	1.70 2)	0.15	ppm
Cd	0.263 2)	0.018	0.282 2)	0.019	ppm
Co	< 0.0030 2)	0.0030	0.0030 2)	0.0030	ppm
Cr	< 0.050 2)	0.050	< 0.050 2)	0.050	ppm
Fe	0.300 3)	0.055	0.330 3)	0.055	ppm
Hg	1.47 3)	0.22	3.41 3)	0.25	ppm
Mn	< 0.50 3)	0.50	< 0.50 3)	0.50	ppm
Ni	< 0.11 3)	0.11	< 0.11 3)	0.11	ppm
P	0.41 3)	0.21	0.25 3)	0.20	ppm
Pb	8.79 3)	0.69	10.20 3)	0.75	ppm
S	< 0.017 2)	0.017	0.051 2)	0.021	ppm
Sb	1.57 3)	0.28	5.41 3)	0.49	ppm
Se	0.215 2)	0.028	0.228 2)	0.029	ppm
Si	< 0.094 2)	0.094	< 0.094 2)	0.094	ppm
Sn	< 0.20 3)	0.20	< 0.20 3)	0.20	ppm
Te	0.063 2)	0.014	0.075 2)	0.015	ppm
Zn	0.027 2)	0.013	0.036 2)	0.014	ppm
S1	< 0.14 2)	0.14	< 0.14 2)	0.14	ppm
S2	0.290 1)	0.097	0.36 1)	0.10	ppm
S3	10.34 1)	0.71	12.51 1)	0.78	ppm
S4	2.10 1)	0.39	3.91 1)	0.41	ppm
S5	0.027 1)	0.027	0.080 1)	0.080	ppm
S6	12.98 1)	0.83	20.94 1)	0.98	ppm
	13.63 1)	0.84	21.66 1)	0.99	ppm

Määrittystulokset pätevät vain mitatuille näytteille.

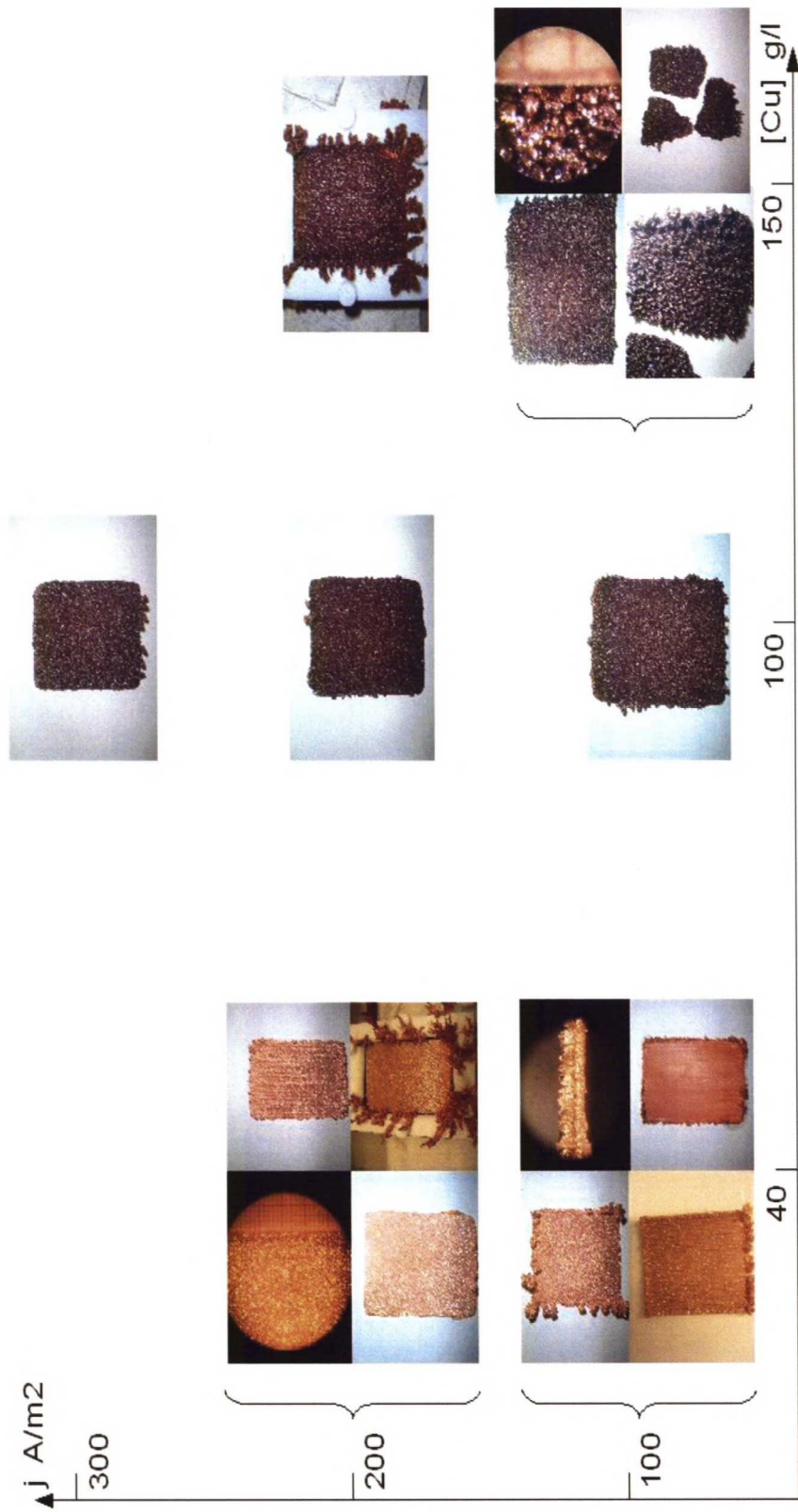
Tutkimustodistuksen saa kopioida vain kokonaisuudessaan.

Menetelmät:

1) Laskennallinen
 3) Spectro M8 (S-OES)

2) HR - Massaspektrometri

LIITE 10. Diagrammi ulkonäön ja käytetyn virrantiheyden sekä kuparipitoisuuden suhteen (ilman lisäaineita)



LIITE 11. Lisäkirjallisuutta

Electrochemical behavior of copper in a nitrate electrolyte with a low concentration of complexing agents. Pravda, A. A.; Radchenkova, A. P.; Larin, V. I. Nauchno-Issled. Inst. Khim., Khar'k. Nats. Univ. im. V. N. Karazina, Kharkov, Ukraine. Visnik Kharkivs'kogo Natsional'nogo Universitetu im. V. N. Karazina (2005), 648 200-203. Publisher: Kharkivs'kii Natsional'nyi Universitet im. V. N. Karazina, CODEN: VKNUAK Journal written in Russian. CAN 145:406019 AN 2006:52590 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))

Morphology and properties of copper coatings deposited in nitrate solutions. Donchenko, M. I.; Motronyuk, T. I.; Khirikh-Yalan, I. F.; Yatsyuk, L. A. NTUU "KPI", Kiev, Ukraine. Vestnik Natsional'nogo Tekhnicheskogo Universiteta "KhPI" (2005), (15), 59-62. Publisher: Natsional'nyi Tekhnicheskii Universitet "KhPI", CODEN: VNTUA3 Journal written in Ukrainian. CAN 145:107678 AN 2005:1112860 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))

Copper electrodeposition from a nitrate electrolyte in a presence of ligands. Pravda, A. A.; Radchenkova, A. P.; Pshenichanya, S. V.; Larin, V. I. Khar'k. Nats. Univ. im. V. N. Karazina, Kharkov, Ukraine. Visnik Kharkivs'kogo Natsional'nogo Universitetu im. V. N. Karazina (2001), 532 189-191. Publisher: Kharkivs'kii Natsional'nyi Universitet im. V. N. Karazina, CODEN: VKNUAK Journal; General Review written in Russian. CAN 138:244724 AN 2003:29165 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))

Kinetics of copper electrodeposition from nitrate solutions in the presence of complexing agents. Pravda, A. A.; Radchenkova, A. P.; Larin, V. I. Ukraine. Visnik Kharkivs'kogo Natsional'nogo Universitetu (2000), 495 157-158. Publisher: Kharkivs'kii Natsional'nyi Universitet, CODEN: VKNUAK Journal written in Russian. CAN 136:285785 AN 2002:101518 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))

Copper electrodeposition onto steel and copper alloys from nitrate electrolyte. Pravda, A. A.; Radchenkova, A. P.; Larin, V. I. Kharkov, Ukraine. Visnik Kharkivs'kogo Natsional'nogo Universitetu (1999), 454 195-197. Publisher: Kharkivs'kii Natsional'nyi Universitet, CODEN: VKNUAK Journal written in Russian. CAN 135:95901 AN 2001:484076 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))

Mass-spectrometric study of copper electrodeposits obtained from the nitrate electrolyte. Pravda, A. A.; Radchenkova, A. P.; Gamayunova, L. A.; Larin, V. I. Ukraine. Visnik Kharkivs'kogo Universitetu (1998), (2(Chem.)), 108-111. Publisher: Kharkivs'kii Derzhavnii Universitet, CODEN: VKSGA3 ISSN: 0453-8048. Journal written in Russian. CAN 132:183928 AN 2000:55921 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))

High-purity copper production by electrolytic separation from complexing compound solutions. Duda, Lucjusz; Skonecki, Edward; Tlaczala, Teresa. Inst. Inorg. Chem., Rare Elem. Metall., Polytech., Wroclaw, Pol. Chemia Stosowana (1989), 33(4), 679-86. CODEN: CHSWAP ISSN: 0376-0898. Journal written in Polish. CAN 115:37449 AN 1991:437449 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))

Electrodeposition of copper from acid electrolytes containing nitrate ions. Braun, E. V.; Yarlykov, M. M.; Kruglikov, S. S.; Glovatskaya, O. V.; Cherkasov, M. Yu. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst., Moscow, USSR. Zashchita Metallov (1990), 26(3), 475-8. CODEN: ZAMEA9 ISSN: 0044-1856. Journal written in Russian. CAN 113:48608 AN 1990:448608 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))

Influence of a secondary process on the rate of copper deposition in nitrate electrolytes. Gurevich, Yu. Ya.; Donchenko, M. I.; Motronyuk, T. I.; Sokirko, A. V.; Kharkats, Yu. I. Kiev. Politekh. Inst., Kiev, USSR. Elektrokimiya (1989), 25(6), 784-7. CODEN: ELKKAX ISSN: 0424-8570. Journal written in Russian. CAN 111:86173 AN 1989:486173 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))

(C) 2007 ACS on SciFinder (R))

Anodic dissolution of copper in concentrated solutions of nitrates at high current densities.

Dikumar, A. I.; Damente, G.; Engel'gardt, G.; Zaidman, G. N.; Petrenko, V. I.; Mustyatse, A. N.; Molin, A. N. Kishinev, USSR. *Elektronnaya Obrabotka Materialov* (1983), (3), 21-8. CODEN: EOBMAF ISSN: 0013-5739. Journal written in Russian. CAN 99:112912 AN 1983:512912 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))

Study of copper plating from nitrate solutions. 2. Nature of the cathodic polarization. Pilite, S.;

Roseniene, R.; Matulis, J. *Inst. Khim. Khim. Tekhnol., Vilnius, USSR. Lietuvos TSR Mokslu Akademijos Darbai, Serija B: Chemija, Technika, Fizine Geografija* (1978), (5), 31-7. CODEN: LMDBAL ISSN: 0024-2993. Journal written in Russian. CAN 89:223034 AN 1978:623034 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))

Study of copper electrodeposition from nitrate solutions. 1. Effect of pH. Roseniene, R.;

Molchadskii, A.; Pilite, S.; Matulis, J. *Inst. Khim. Khim. Tekhnol., Vilnius, USSR. Lietuvos TSR Mokslu Akademijos Darbai, Serija B: Chemija, Technika, Fizine Geografija* (1978), (4), 65-73. CODEN: LMDBAL ISSN: 0024-2993. Journal written in Russian. CAN 89:187926 AN 1978:587926 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))

Effect of additives on copper electroplating from nitrate electrolytes. Roseniene, R.; Pilite, S.;

Molchadskii, A. M. USSR. *Gal'vanoplastika v Prom-sti* (1976), 23-7. From: Ref. Zh., Khim. 1977, Abstr. No. 6L359. Journal written in Russian. CAN 87:31056 AN 1977:431056 CAPLUS (Copyright (C) 2007 ACS on SciFinder (R))